Tome 48 N°s 11-12 Novembre-Décembre 1951
Revue mensuelle

JOURNAL
DE
CHIMIE PHYSIQUE
ET DE
PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Administration
École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris
Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publication mensuelle à partir de Janvier 1952 (10 livraisons par an).

PRIX DE L'ABONNEMENT 1952

(Frais d'envoi compris)

France .... 4.000 francs
Étranger .... 5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

(Cotisation et frais d'envoi compris)

France .... 3.000 francs
Étranger .... 4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e. Tél. : ODÉ. 81-95.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Compte chèques postaux, Paris, No 61-31.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Cotisation. — La cotisation annuelle est fixée à 1.000 francs. Elle donne droit à la réception des procès-verbaux des séances.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques postaux 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, NEW-YORK 3. N. Y.

Réabonnements pour l'année 1952

L'administration du journal serait reconnaissante à Messieurs les abonnés de renouveler au plus tôt leur abonnement.

Les prix pour l'année 1952 sont les suivants :

FRANCE : **3.500** francs + **500** francs frais d'envoi
soit au total **4000** francs

ÉTRANGER : **3.500** francs + **1.500** francs frais d'envoi
soit au total **5000** francs

Membres de la Société de Chimie-Physique

Abonnement plus cotisation

FRANCE . . . . **3.000** francs

ÉTRANGER . . . . **4.000** francs

Réglement par chèque bancaire à l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie-Physique, 11, rue Pierre Curie — PARIS (Ve), ou par virement au compte courant postal :

Société de Chimie-Physique, PARIS 61-31.

RÉUNION DE 1952
de la Société de Chimie Physique

La **Société de Chimie Physique** consacrera sa réunion annuelle de 1952 à une discussion sur

LES CHANGEMENTS DE PHASE

Cette réunion est organisée en commun avec la **Commission de Thermodynamique de l'Union internationale de Physique.** Elle aura lieu à Paris, **du 3 au 7 juin 1952** et portera plus spécialement sur les sujets suivants :

1) Discussion générale sur les principes ; 2) condensation ; 3) phénomènes critiques ; 4) fusion ; 5) théorie des phénomènes coopératifs dans les solides ; 6) ferromagnétisme et points lambda ; 7) polymorphisme et transitions de rotation ; 8) solutions ; 9) transitions dans les corps amorphes ; 10) transitions dans les phases superficielles.

Chacune des dix séances prévues débutera par un exposé d'ensemble de 30 à 45 minutes, suivi de communications de 10 à 15 minutes et de discussions.

Les titres des communications présentées devront être connus avant le **31 décembre 1951** et les textes remis au plus tard le **1er mars 1952**, afin de pouvoir être distribués d'avance aux participants.

Adresser la correspondance au Secrétaire Général de la Société de Chimie Physique, G. EMSCHWILLER, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, PARIS (5e).

POSSIBILITÉS DE SÉJOUR A L'ÉTRANGER

A) CONVENTIONS D'ÉCHANGES DU C. N. R. S.

Il existe, entre le CENTRE NATIONAL de la RECHERCHE SCIENTIFIQUE et les organismes ci-après, des conventions d'échange de chercheurs. Conditions : nationalité FRANÇAISE, connaissance de la langue, aptitude scientifique.

La Recherche Scientifique BELGE, le BRITISH Council, le Conseil de la Recherche Scientifique ITALIENNE, l'Organisation NÉERLANDAISE pour la Recherche Scientifique, accueillent des spécialistes de toutes disciplines, l'Université de LONDRES et l'École Polytechnique Fédérale de ZURICH, pour les sciences exactes et expérimentales seulement, le MEDICAL RESEARCH COUNCIL pour les sciences biologiques et médicales seulement.

B) ATTRIBUTION D'ALLOCATIONS PAR LE C. N. R. S.

Le C. N. R. S. accorde directement des subventions pour frais de voyage (sauf U. S. A.) et séjour pour TOUS PAYS et toutes disciplines.

Renseignements pour § A et B : C. N. R. S., 4e bureau.

Dates limites pour les demandes : 1er mars pour séjours d'un an, 1er mars et 15 septembre pour séjours plus brefs.

C) ATTRIBUTION de BOURSES PAR D'AUTRES ORGANISMES.

1° U. N. E. S. C. O.

Le Service d'Échange de personnes de l'U. N. E. S. C. O., 19, avenue Kléber, PARIS, possède et diffuse une documentation précise et complète sur toutes les possibilités de séjour à l'étranger.

2° GRANDE-BRETAGNE.

Le British Council accorde directement des bourses (10 mois et séjours plus brefs).

Renseignements et demandes : BRITISH COUNCIL, 28, Champs-Élysées, PARIS (8e).

3° ÉTATS-UNIS.

a) Les professeurs de l'Enseignement Supérieur, de l'Enseignement du Second Degré, les chercheurs du C. N. R. S., les docteurs en médecine, les ingénieurs et les étudiants avancés (Diplôme d'Études Supérieures ou Doctorat) peuvent obtenir des bourses d'une année pour les ÉTATS-UNIS (Séjour versé par : la Direction Générale des RELATIONS CULTURELLES, Bourses SMITH-MUNDT, Fondation A. et B. MEYER. Voyage couvert par bourse FULBRIGHT).

Renseignements et demandes : Commission franco-américaine d'échanges universitaires, 9, rue Chardin, PARIS (16e).

b) Les ingénieurs sortant d'une grande école âgés de moins de 35 ans peuvent être invités par les étudiants du MASSACHUSSETTS INSTITUTE of TECHNOLOGY pour 4 mois (juin-septembre), séjours et voyages payés.

Demandes : par l'intermédiaire de l'école ayant délivré le diplôme, en novembre.

Renseignements : M. J. COMBRISSON, 6, rue Mizon, PARIS (15e).

LE CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S.

18, rue Pierre-Curie, PARIS (V^e)

Odéon 10-01 C. C. Postal PARIS 9131-62

publie mensuellement un « BULLETIN ANALYTIQUE » où sont signalés, par de courts extraits classés par matières, tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques publiés dans le monde entier.

Cette revue bibliographique mensuelle, l'une des plus importantes du monde puisqu'elle a signalé, en 1950, environ 86.000 articles et mémoires, est scindée en trois parties :

— la première, consacrée aux sciences physico-chimiques ;
— la seconde, consacrée aux sciences biologiques ;
— la troisième, consacrée à la philosophie (cette dernière partie paraît trimestriellement).

Des TIRÉS A PART sont mis à la disposition des spécialistes.

Le CENTRE DE DOCUMENTATION du C. N. R. S. fournit, en outre, la reproduction photographique sur MICROFILM ou sur PAPIER des articles signalés dans le « BULLETIN ANALYTIQUE » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie, ainsi que la version française des articles en langues étrangères.

TARIFS D'ABONNEMENT AU BULLETIN ANALYTIQUE (Parties complètes)

	France	*Etranger*
1re partie	5.000 frs	6.000 frs
2e partie	5.000 frs	6.000 frs
3e partie	2.000 frs	2.500 frs

Une réduction de 50 % est accordée sur les tarifs d'abonnement aux parties complètes du Bulletin Analytique **au personnel du C. N. R. S.**

TARIFS D'ABONNEMENT AU BULLETIN ANALYTIQUE (Tirés à part)

	France	*Etranger*
MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES — MÉCANIQUE — PHYSIQUE MATHÉMATIQUE	875 frs	1.125 frs
ASTRONOMIE — ASTROPHYSIQUE — PHYSIQUE DU GLOBE	1.125 frs	1.375 frs
GÉNÉRALITÉS SUR LA PHYSIQUE — ACOUSTIQUE — THERMODYNAMIQUE — CHALEUR — OPTIQUE — ÉLECTRICITÉ ET MAGNÉTISME	1.500 frs	1.750 frs
PHYSIQUE CORPUSCULAIRE — STRUCTURE DE LA MATIÈRE	750 frs	1.000 frs
CHIMIE GÉNÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE	750 frs	1.000 frs
CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE ORGANIQUE — CHIMIE APPLIQUÉE — MÉTALLURGIE	2.750 frs	3.125 frs
SCIENCES DE L'INGÉNIEUR	1.875 frs	2.125 frs
MINÉRALOGIE — PÉTROGRAPHIE — GÉOLOGIE — PALÉONTOLOGIE	875 frs	1.125 frs
BIOCHIMIE — BIOPHYSIQUE — SCIENCES PHARMACOLOGIQUES — TOXICOLOGIE	1.500 frs	1.750 frs
MICROBIOLOGIE — VIRUS ET BACTÉRIOPHAGES — IMMUNOLOGIE	1.000 frs	1.125 frs
BIOLOGIE ANIMALE — GÉNÉTIQUE — BIOLOGIE VÉGÉTALE	2.750 frs	3.125 frs
AGRICULTURE — ALIMENTS ET INDUSTRIES ALIMENTAIRES	875 frs	1.125 frs

NOTA. — *Une réduction de 25 % sur les tarifs indiqués ci-dessus est accordée* **au personnel du C. N. R. S. et aux membres des Sociétés Savantes**

TARIFS DES REPRODUCTIONS PHOTOGRAPHIQUES

La bande de 10 pages de MICROFILM NÉGATIF : 130 frs

AGRANDISSEMENTS

9 × 12	40 frs	13 × 18 et 15 × 21	52 frs	18 × 24	63 frs
21 × 27	106 frs	30 × 40	215 frs		

Une réduction sur ces tarifs est accordée **au personnel du C. N. R. S.**

De plus, un droit de recherches forfaitaire d'un montant de **150 francs** *est facturé pour les reproductions photographiques d'articles non extraits du Bulletin Analytique.*

TABLES DE CONSTANTES

UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE

Viennent de paraître :

TABLES DE CONSTANTES SÉLECTIONNÉES

3. - **POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE (Effet FARADAY),** par R. de MALLEMANN. — 119 pages, 515 références bibliographiques.
EFFET MAGNÉTO-OPTIQUE DE KERR, par **F. SUHNER.** — 8 pages, 77 réf. bibliogr. **1.500 fr.**

4. - **DONNÉES SPECTROSCOPIQUES CONCERNANT LES MOLÉCULES DIATOMIQUES,** par R.-F. BARROW, A.-D. CAUNT, A.-R. DOWNIE, R. HERMAN, E. HULDT, A. McKELLAR, E. MIESCHER, B. ROSEN et K. WIELAND. — 360 pages, 2.625 référ. bibliographiques. **4.800 fr.**
Cet ouvrage sera suivi d'un Atlas des longueurs d'onde des bandes caractéristiques.

Déjà parus dans la même collection :

1. - **LONGUEURS D'ONDE D'ÉMISSIONS X ET DES DISCONTINUITÉS D'ABSORPTION X,** par Y. CAUCHOIS et H. HULUBEI, 1947. Hors-texte 4 planches dépliantes, comportant sept tableaux à double entrée « Eléments. — Longueurs d'onde » .... **1.200 fr.**

2. - **PHYSIQUE NUCLÉAIRE,** établi par H. GRÉGOIRE, sous la direction de F. JOLIOT et I. CURIE, 1948. Hors-texte : tableau des noyaux stables et radioactifs, en 5 couleurs ; 13 courbes « Parcours — Energie », « Coefficient d'absorption massique — Energie » .... **1.800 fr.**

Tirages à part :

TABLEAU DES NOYAUX STABLES ET RADIOACTIFS .... 120 fr.

COURBES « Parcours — Energie », « Coefficients d'absorption massique — Energie ».... 240 fr.

S'adresser au Secrétariat : 18, rue Pierre-Curie — **PARIS (5e)**

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNÉE 1951-1952

Président .... M. M. Abribat
Vice-Président .... M. A. Dognon
Secrétaire Général ...... M. G. Emschwiller
Secrétaire Adjoint ...... M. A. Saint Maxen
Trésorier .... M. M. Chatelet

MEMBRES DU CONSEIL

MM. M. Bonnemay
G. Champetier
M. Letort

MM. R. Arditti
A. Landucci
M. Prettre

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. G. Darzens, L. Lapicque, M. de Broglie, A. Mayer, C. Mauguin, J. Duclaux, E. Darmois, R. Dubrisay, R. Wurmser, E. Bauer, M. Delépine, F. Joliot, E. Fauré-Fremiet, P. Jolibois, J. Tréfouel, P. Job, R. Audubert.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. Perrin, G. Urbain, P. Langevin, A. Haller, A. Cotton V. Henri, H. Mouton, C. Moureu, A. Job, H. Copaux.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5e). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. Emschwiller, École de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (5e).

THÉORIE ET OBSERVATIONS DE LA CROISSANCE HÉLICOIDALE SUR LES FACES c(0001) DE CARBURE DE SILICIUM

par S. AMELINCKX, Laboratoire de Cristallographie
Université de Gand, Rozier 6, Gand (Belgique).
Manuscrit reçu le 5-10-51

SOMMAIRE

Afin d'éliminer la contradiction sérieuse existant entre l'expérience d'une part, et les théories basées sur la formation de germes en deux dimensions d'autre part, F.-C. Frank a établi une nouvelle théorie de la croissance des cristaux en se basant sur la présence de dislocations dans le réseau cristallin. Cette théorie prévoit que les fronts de croissance se développent en spirale. Ces spirales de croissance ont été observées sur les faces du prisme de Béryl (Griffin, 1950), sur des cristaux de n-paraffine (Dawson et Vand, 1951) et sur le carbure de silicium (Ajit Ram Verma, 1951, S. Amelinckx, 1951).

La première partie de la présente communication est théorique. Une équation pour la forme des fronts de croissance est dérivée. De cette équation, on déduit des formules pour le calcul des dimensions du germe critique. Une théorie élémentaire pour la polygonisation des fronts de croissance est donnée.

La seconde partie est consacrée aux résultats d'une étude microscopique et interférométrique des faces c(0001) de carbure de silicium. Des phénomènes, prévus par la théorie, sont observés. Les relations déduites dans la partie théorique sont confirmées par nos observations.

La différence de niveau entre deux fronts de croissance successifs a été mesurée à l'aide d'une technique interférométrique à réflexions multiples. Nous trouvons que dans quelques cas, ces dénivellements ont exactement la hauteur d'une maille élémentaire ; dans la plupart des cas, cependant, les dénivellements ont des hauteurs qui sont des multiples entiers de la dimension de la maille élémentaire. Il y a aussi des indications que des couches plus minces que la maille peuvent être générées dans certaines circonstances.

Une tentative est faite pour expliquer la possibilité de formation de mailles élémentaires géantes, comme on en rencontre dans les cristaux de carbure de silicium.

INTRODUCTION

1. *La théorie de la formation de germes en deux dimensions*

Ces dernières années, des théories traitant du mécanisme de cristallisation et de la croissance de faces cristallines parfaites, ont été développées par Stranski, Kaischew (1934), Volmer (1939), Becker et Döring (1935) et autres.

Ces théories considèrent la croissance de faces cristallines comme dépendant entièrement de la vitesse de formation de germes en deux dimensions. Par ceci nous entendons l'amorçage d'une nouvelle couche par suite de la formation d'un germe sur une face parfaitement plane. Une fois un germe formé, la croissance latérale et le recouvrement de toute la face s'effectuent rapidement, pourvu que le germe possède au moins une certaine dimension critique. La valeur de celle-ci est une fonction de la sursaturation. Les germes de dimension inférieure disparaissent de nouveau.

La probabilité pour la formation de germes de croissance est cependant très petite quand la sursaturation est faible. Quand la valeur de celle-ci dépasse une certaine valeur critique, il y a une probabilité raisonnable, qui augmente rapidement quand la sursaturation croît. Cette sursaturation critique, calculée théoriquement est de l'ordre de 50 %, alors qu'en réalité les cristaux croissent à des sursaturations de l'ordre de 1 %.

En vue d'éliminer cette contradiction sérieuse qui existait entre la théorie et l'expérience, la conception de dislocation, qui s'était avérée très fructueuse dans l'explication du comportement mécanique des métaux, fut introduite dans une nouvelle théorie, développée par F. C. Frank (1949, 1950, 1951), ainsi que par Burton et Cabrera (1949 a, 1949 b).

2. *La théorie de Frank*

Dans la théorie des dislocations on considère deux sortes de dislocations : la dislocation de Taylor et la dislocation hélicoïdale de Burgers (Burgers, 1939). Pour le premier type, la direction de déplacement est normale à la ligne de dislocation ; le second type a sa direction de déplacement parallèle à la ligne de dislocation. On peut démontrer que les lignes de dislocation peuvent avoir une forme quelconque, mais que chaque ligne de dislocation peut être décomposée en parties qui sont d'un des

deux types mentionnés. On démontre en outre que les lignes de dislocation doivent nécessairement se terminer à la surface du cristal ou forment des circuits fermés.

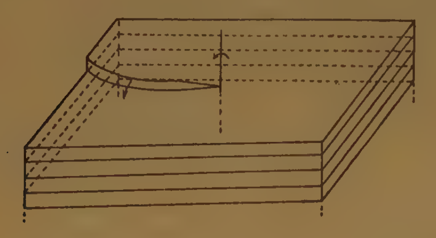


Figure 1 *a*. — Diagramme montrant la topographie d'une face de cristal percée perpendiculairement par une dislocation hélicoïdale. La croissance a lieu le long de l'arête exposée dans la direction de la flèche.

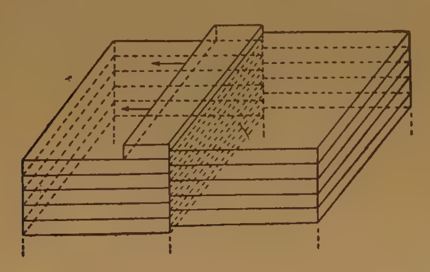


Figure 1 *b*. — Diagramme montrant une face contenant une dislocation du type de TAYLOR. La direction de croissance est indiquée par des flèches.

Considérons d'abord le cas d'une dislocation hélicoïdale émergeant orthogonalement d'une face. Comme on peut voir sur le diagramme (1 a), représentant la topographie d'une telle surface, il y aura toujours une arête exposée où l'addition de nouvelles unités de croissance est possible en « position répétable ». Quand le cristal croît, cette arête subsistera en tournant autour du point de percée de la ligne de dislocation. Entre temps, il y a aussi croissance radiale, la forme résultante du front de croissance est une spirale. Ceci est la base de la théorie de FRANK.

Considérant la topographie d'une face contenant une dislocation du type de TAYLOR, on remarque qu'un mécanisme similaire pourrait être envisagé dans ce cas-ci (voir diagramme 1 b). Le long de l'arête exposée, la condensation de nouvelles unités est facilitée ; la couche s'étend maintenant vers la gauche par exemple, laissant une nouvelle arête exposée, donnant naissance à une nouvelle couche s'étendant vers la droite, etc. Comme la hauteur de l'arête (la marche) ne peut être qu'une fraction d'une unité (1/2 dans le cas symétrique), il est évident que ce mécanisme de croissance exige une sursaturation plus élevée que celui de FRANK ; il demande cependant une sursaturation moins élevée que la formation de germes en deux dimensions. A de très petites sursaturations, le mécanisme de FRANK sera de ce fait le seul qui se réalisera. D'ailleurs, le second mécanisme ne fonctionne que lorsqu'une arête traverse toute la surface. La probabilité d'une telle situation est plus minime que celle d'avoir une arête qui se termine au milieu d'une face. Le point où ceci se produit peut être considéré comme la fin d'une ligne de dislocation hélicoïdale perpendiculaire à la face. Nous sommes donc obligés de considérer le mécanisme de FRANK comme étant le seul qui se produira à des sursaturations trop petites pour permettre la formation de germes en deux dimensions.

II. PARTIE THÉORIQUE

1. *Equation de la spirale.*

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, la forme caractéristique d'un front de croissance, généré par une dislocation hélicoïdale, est une spirale.

Nous allons maintenant tâcher de trouver l'équation de ces spirales. F.-C. FRANK (1951) en a donné une bonne approximation. D'une manière différente et plus élémentaire, nous avons trouvé indépendamment une équation similaire plus générale. Nous donnerons notre déduction ici.

Nous partons d'une formule déduite par BURTON et CABRERA (1951). Quand ρ_c est le rayon du germe critique, r le rayon de courbure du front de croissance, v_∞ la valeur maximale de la vitesse de croissance radiale (qui correspond à un front rectiligne), et v(r) la vitesse radiale d'un front de croissance de rayon de courbure r, la relation suivante est valable, du moins dans certaines conditions que nous pouvons supposer être remplies :

$$v(r) = v_\infty (1 - \rho_c/r) \quad (r > \rho_c) \qquad (1.1)$$

Nous admettons provisoirement que la vitesse de croissance est indépendante de l'orientation de la « marche » dans le plan du germe. Dans ces conditions le germe critique sera circulaire, et les fronts de croissance seront des cercles.

Supposons aussi provisoirement que des fronts de croissance partent d'un point P. Leur rayon de courbure coïncide avec le rayon vecteur d'un point du front de croissance dans un système de coordonnées polaires ayant son origine au point P. Quand ρ et θ sont ces coordonnées polaires, nous avons $\rho = r$.

Acceptons qu'après chaque intervalle de τ secondes un germe de croissance atteint le cercle de rayon d ($d = \rho_c + \varepsilon$; $\varepsilon \ll \rho$). Ce germe continuera à croître à

une vitesse radiale donnée par (1.1). Le rayon du front de croissance circulaire sera donc déterminé en fonction du temps par l'équation différentielle.

$$v(\rho) = d\rho/dt = v_\infty (1 - \rho_c/\rho) \quad (1.2)$$

l'intégration donne :

$$\rho + \rho_c \ln(\rho - \rho_c) = v_\infty t + C'$$

Choisissant l'origine du temps de façon que $\rho = d$, pour $t = O$, nous avons :

$$\rho - d + \rho_c \ln(\rho - \rho_c/d - \rho_c) = v_\infty t \quad (1.3)$$

Nous savons qu'en réalité la formation de germes en deux dimensions n'est pas nécessaire ; un front de croissance continu est généré par l'arête exposée de la dislocation hélicoïdale. Admettons que l'arête de la dislocation tourne à vitesse angulaire constante autour du point de percée de la ligne de dislocation. Dans ces conditions, le point Q, où le front de croissance atteint le cercle critique (rayon d), parcourt ce cercle à vitesse constante. Ceci est en accord avec notre hypothèse précédente (c'est-à-dire qu'un front de croissance passe le cercle de rayon d'en un point donné chaque τ sec., si nous posons :

$$\theta = 2\pi t/\tau \quad (1.4)$$

où θ est l'azimuth du point Q.

L'équation de la spirale suit en combinant (1.3) et (1.4).

$$\theta = 2\pi/\tau v_\infty [\rho - d + \rho_c \ln(\rho - \rho_c/d - \rho_c)] \quad (1.5)$$

Il est évident que cette équation n'est valable que dans le cas $\rho > \rho_c$. Si ρ_c tend vers zéro, (1.5) devient approximativement :

$$\theta = 2\pi\rho/\tau v_\infty \quad (1.6)$$

c'est-à-dire que nous obtenons une spirale d'Archimède. Ceci signifie que pour des sursaturations croissantes (pour des valeurs décroissantes de ρ_c) la spirale deviendra de plus en plus du type d'Archimède. Ceci se comprend quand on pense que dans ce cas v(r) atteint presque immédiatement la valeur v_∞ quand la couche de croissance passe par le cercle critique, et reste constante par après.

Dans le cas général, nous pouvons supposer, excepté peut-être pour les premières spires de la spirale, que $\rho_c \ll \rho$ ($d = \rho_c + \varepsilon \ll \rho$) et nous écrivons par conséquent :

$$\theta = 2\pi/\tau v_\infty [\rho + \rho_c \ln(\rho/d - \rho_c)] \quad (1.7)$$

Ceci est de la forme $\theta = a\rho + b \ln \rho - \theta_0$ où a, b et θ_0 sont trois constantes. Cette équation montre que la forme du front de croissance sera une combinaison d'une spirale d'Archimède et d'une spirale logarithmique. L'intervalle entre deux spires successives augmentera donc lentement comme on peut d'ailleurs le remarquer sur la plupart des clichés que nous discuterons en détail par après.

L'équation (1.5) se réduit aux équations de Frank (42) (Frank, 1951), par le choix d'une valeur appropriée pour d.

2. *Calcul des dimensions du germe critique.*

Bien que ces calculs pourraient tout aussi bien être basés sur les équations de Frank, nous partirons de notre équation (1.5). Nous cherchons à présent les points d'intersection des spires successives de la spirale de croissance, avec un rayon vecteur. On démontre facilement que la rèlation suivante est valable

$$\rho_n - \rho_{n-1} + \rho_c \ln(\rho_n - \rho_c/\rho_{n-1} - \rho_c) = \tau v_\infty \quad (2.1)$$

où ρ_n et ρ_{n-1} sont les distances du centre des deux points d'intersection successifs.

Cette relation démontre que pour de grandes valeurs de n, c'est-à-dire pour les spires extérieures de la spirale :

$$\rho_n - \rho_{n-1} = \tau v_\infty \quad (2.1\ bis)$$

En effet, pour de grandes valeurs de n, nous avons

$$\rho_n - \rho_c/\rho_{n-1} - \rho_c \simeq 1$$

Nous concluons que la spirale tend vers une spirale d'Archimède à mesure qu'on s'éloigne du centre.

Revenons à (2.1), écrivons la relation analogue à (2.1) pour ρ_n et ρ_{n+1} et combinons avec (2.1). Ceci donne :

$$\rho_c = (\rho_{n+1} + \rho_{n-1} - 2\rho_n)/\ln(\rho_n^2/\rho_{n-1}\rho_{n+1}) \quad (2.2)$$

en tenant compte de $\rho_c \ll \rho_{n-1}, \rho_n, \rho_{n+1}$.

Cette formule permet le calcul de ρ_c comme fonction de trois rayons vecteurs successifs de la spirale.

Pour les spires extérieures une simplification est possible. En supposant $\rho_{n-1} + \Delta\rho = \rho_n = \rho_{n+1} - \Delta\rho$ et en employant cette approximation pour le dénominateur de (2.2) seulement, nous avons :

$$\rho_c = (\rho_{n-1} + \rho_{n+1} - 2\rho_n)\, \rho_n^2/(\Delta\rho)^2 \quad (2.3)$$

cette dernière expression peut alternativement être écrite :

$$\rho_c = \rho_n^2[(\rho_{n+1} - \rho_n)^{-1} - (\rho_n - \rho_{n-1})^{-1}] \quad (2.4)$$

Frank donne pour la dimension du germe critique l'expression :

$$\mathcal{Y}_c = \mathcal{Y}_0/4\pi \quad (2.5)$$

où $\mathcal{Y}_0$ est la distance entre deux spires successives de la spirale pour de grandes valeurs de ρ. Posant comme Frank

$$2\pi/\tau = \omega = v_\infty/2\rho_c \quad (2.6)$$

et combinant ceci avec l'approximation (2.1 *bis*) nous obtenons :

$$\mathcal{Y}_c = (\rho_n - \rho_{n-1})/4\pi$$

ce qui est équivalent à (2.5). La formule de Frank implique donc nécessairement que la spirale est Archimédienne. Nous croyons par conséquent que nos équations (2.2), (2.3) ou (2.4) sont de meilleures approximations que (2.5), puisqu'elles tiennent compte du fait que les fronts de croissance ne sont pas rigoureusement des spirales d'Archimède.

3. *Dépendance de la vitesse de croissance latérale de l'orientation du front de croissance.*

Par suite de cette dépendance, les spirales de croissance vont dévier de leur forme théorique en tendant vers une figure qui a la même symétrie que la face sur laquelle elles se sont formées.

Puisque dans le cas du carbure de silicium les spirales se forment sur les faces c(0001), (qui sont les plans à densité réticulaire maximum), elles tendront vers une symétrie hexagonale ou trigonale. Ceci est illustré par les clichés planche II, figure 1 (hexagonal); planche II, figure 5 et figure 2, coin supérieur à droite (trigonal).

Planche I, figure 1, montre une spirale presque parfaitement hexagonale. On doit cependant se méfier en ce qui concerne la symétrie réelle. Il est, en effet, clairement visible que les secteurs alternants de la spirale ne sont pas également réfléchissants. Le cristal a probablement été légèrement corrodé et tous les secteurs n'ont pas été attaqués dans la même mesure. La symétrie est donc en réalité trigonale. Lors de déductions concernant la multiplicité de l'axe de symétrie perpendiculaire à la face c(0001) de cristaux de carborandum ; il faudrait tenir compte de ces facteurs. (Kalb. G. et Wittborg W., 1951.)

Nous avons trouvé que dans le cas du carborandum, certaines spirales sont presque parfaitement polygonisées, tandis que pour d'autres (pl. I, fig. 6 ; pl. II, fig. 8, 6) la vitesse de croissance est pratiquement indépendante de l'orientation. Ces cristaux, qui proviennent de sources différentes, furent probablement formés dans des conditions de température différentes.

La théorie de Burton et Cabrera (1951) offre la possibilité de donner une réponse à cette question. Ces auteurs ont démontré que les marches sur les faces cristallines contiennent un grand nombre de défauts. La concentration de ces défauts dépend de la direction de la marche.

Burton et Cabrera ont prouvé que la distance moyenne $X_0(\theta)$ entre deux défauts dans une marche, dont la normale forme un azimuth θ avec la rangée de densité réticulaire maximum, est donné par

$$X_0(\theta) = X_0 [1 - 1/2 (X_0/a)^2\theta^2]$$

à condition que $\theta < a/X_0$; a est la distance élémentaire dans la direction de densité réticulaire maximum. La valeur de X_0 est donnée par :

$$X_0 = a/2 \exp (w/kT)$$

w étant l'énergie de formation d'un défaut. Ces défauts sont des endroits où l'addition de nouvelles unités de croissance est favorisée. Il est donc raisonnable de supposer que la vitesse normale de croissance (vitesse normale à la direction de la marche) est proportionnelle au nombre de ces défauts. Par conséquent, nous avons pour la vitesse normale de croissance :

$$v(\theta) = v(o)/1 - 1/2 (X_0/a)^2\theta^2$$

ou en acceptant pour w la valeur raisonnable $w = \varphi/2$, où φ est l'énergie d'interaction entre voisins immédiats, et en posant $k = 1/8 \exp (\varphi/2kT)$

$$v(\theta) = v(o) / 1 - k\theta^2 \quad (3.1)$$

Nous allons à présent calculer la forme du front de croissance en acceptant la validité de la relation (3.1). Supposons que le front de croissance soit un cercle avec rayon ε au moment $t = 0$. En coordonnées polaires, avec origine au centre de ce cercle, l'équation au moment τ, au voisinage de $\theta = 0$, sera donné par :

$$\rho = \varepsilon + v(o).\tau/1 - k\theta^2 = \Delta/1 - k\theta^2 \quad (3.2)$$

en négligeant ε par rapport à Δ, Δ étant la distance minimale du front de croissance à l'origine, c'est-à-dire la distance mesurée le long de la direction où la croissance est la plus faible. En plus des approximations faites, l'équation (3.2) n'est pas exacte ; en effet nous avons supposé implicitement que la normale au front en un certain point coïncide avec le rayon vecteur du même point, hypothèse qui n'est correcte que le long de la ligne $\theta = 0$. Le rayon de courbure peut être calculé et on trouve :

$$R = [1 + k(6k-1)\theta^2] \Delta/1 - 2k + 2k(k-1)\theta^2 \quad (3.3)$$

en négligeant les puissances supérieures de $k\theta^2$.

Dans la direction de la distance minimale ($\theta = 0$) cette expression devient :

$$R = \Delta/1 - 2k = \Delta/1 - 1/4 \exp (\varphi/kT) \quad (3.4)$$

De la formule (3.4) on peut conclure :

$$T = \varphi/2 k \ln 4 (1 - \Delta/R)$$

et

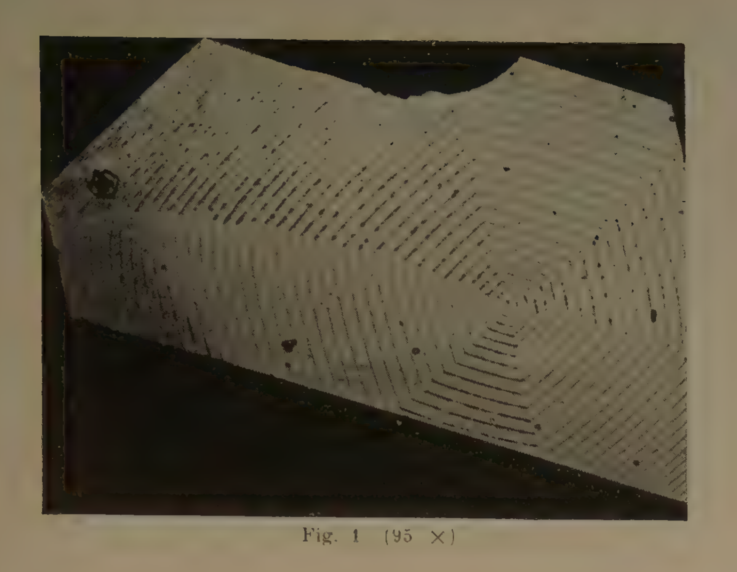
$$T_1/T_2 = \ln 4 (1 - \Delta_2/R_2)/\ln 4 (1 - \Delta_1/R_1) \quad (3.5)$$

Cette formule permet de comparer les températures de cristallisation de deux cristaux présentant des spirales de polygonisation différente.

Une formule qui peut être considérée comme une approximation de (3.4) a été donnée sans démonstration par F.-C. Frank (1950). De (3.5) il est évident que quand la température augmente, R diminue. Ceci signifie que les cristaux qui présentent des spirales à polygonisation prononcée ont été formés à une température plus basse.

4. *Calcul des dimensions du germe critique tenant compte de la forme réelle de la spirale.*

Jusqu'à présent nous n'avons pas tenu compte de la polygonisation de fronts de croissance dans les


Fig. 1 (95 ×)

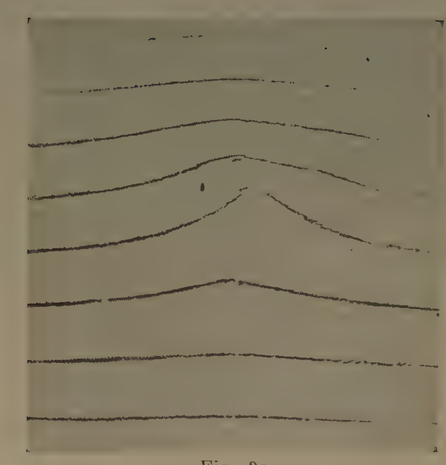

Fig. 3a


Fig. 2

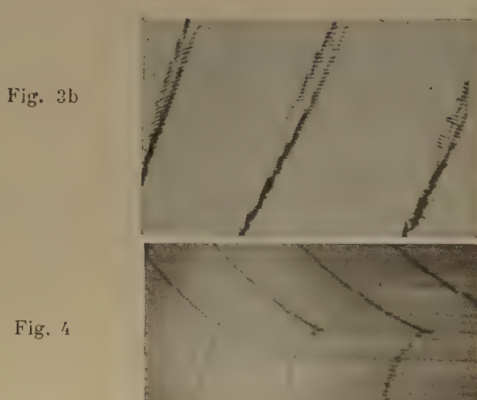
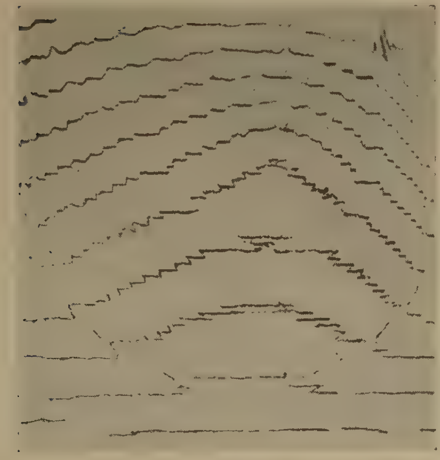
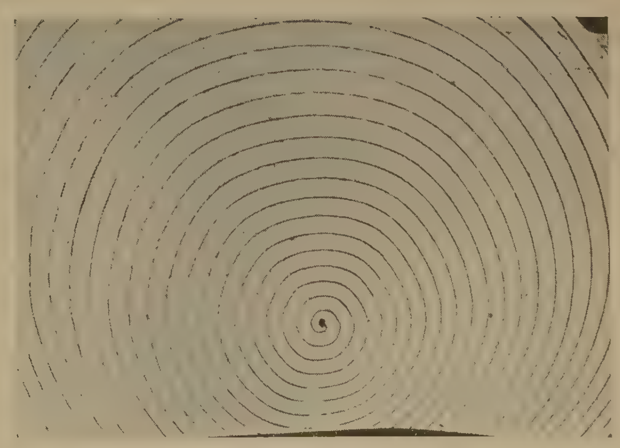

Fig. 3b

Fig. 4


Fig. 5


Fig. 6 (54 ×)

calcul des dimensions du germe critique. Nous tâcherons de faire cela à présent.

De la formule (3.4) suit que l'expression

$$\beta^{-1} = \Delta/R = 1 - 1/4 \exp(\varphi/k\,T)$$

devrait être constante pour une spirale donnée (1). Nous avons pu vérifier que ceci est en effet le cas (voir partie expérimentale, tableau III). Nous aurons donc pour un front de croissance quelconque, dans le point où sa distance du centre est minimale :

$$r' = \beta\rho' \qquad (4.1)$$

(r' = rayon de courbure ; ρ' = rayon vecteur ; l'accent signifie que la distance correspondante doit être mesurée le long de la direction où la vitesse de croissance est minimale).

ρ' sera donné comme fonction du temps par l'équation différentielle

$$d\,\rho'/dt = v_\infty\,(1 - \rho_c/\beta\rho') \qquad (4.2)$$

Cette équation est identique à (1.2) pourvu qu'on écrive $\rho_c\beta^{-1}$ au lieu de ρ_c. En maintenant les autres hypothèses de 1°, nous trouverons une formule analogue à (2.1).

$$\rho'_n - \rho'_{n-1} + \rho_c\beta^{-1}\ln\left[(\rho'_n - \rho_c\beta^{-1})/(\rho'_{n-1} - \rho_c\beta^{-1})\right] = \tau v_\infty \qquad (4.3)$$

Pour une spirale parfaitement polygonisée ($p = 1$ ou $1/\beta = 0$) cette équation devient :

$$\rho'_n - \rho'_{n-1} = \tau v_\infty$$

c'est-à-dire la distance entre fronts de croissance rectilignes est constante (voir par exemple pl. III, fig. 1).

La formule (2.2) devient maintenant :

$$\rho'_c = \beta\,(\rho'_{n+1} + \rho'_{n-1} - 2\rho'_n)/\ln(\rho'^2_n/\rho'_{n+1}\,\rho'_{n-1}) \qquad (4.4)$$

Nous estimons que cette formule est d'une précision comparable à celle de la formule (1.1). En l'appliquant on devra cependant tenir compte de ce que des fautes minimes dans la mesure des ρ' entraînent des grandes déviations dans les valeurs de ρ_c. Une autre formule plus pratique s'obtient en combinant (4.3) et (2.6).

$$\rho'_c = \rho'_n - \rho'_{n-1} \Big/ 4\pi - \beta^{-1}\ln\rho'_n/\rho'_{n-1} \qquad (4.5)$$

Cette formule montre clairement la meilleure approximation par rapport à celle de FRANK (2.5).

5. *Forme des pyramides de croissance.*

Nous allons décrire maintenant la géométrie des pyramides de croissance. Quand on ne tient pas compte de l'anisotropie de la vitesse de croissance radiale, le résultat de la croissance en spirale sera la formation d'un cône de révolution très plat. Appelons δ l'épaisseur d'une couche de croissance ; tenant compte de (2.6) nous trouverons pour l'inclinaison des génératrices du cône par rapport à la face idéale :

$$\varphi \simeq \operatorname{tg}\varphi = \delta/v_\infty\,\tau = \delta/4\pi\rho_c \qquad (5.1)$$

Comme cet angle et la hauteur de la marche peuvent être mesurés en même temps avec une grande précision à l'aide d'interférométrie à réflexions multiples, cette formule offre une autre possibilité pour évaluer ρ_c.

Par suite de la polygonisation des spirales, la croissance normale se manifestera par la formation de pyramides hexagonales (ou trigonales) très plates comme représentées sur le diagramme 2 a (faces vicinales). L'angle par rapport à la face idéale sera donné par la formule :

$$\varphi = \delta/v_\infty\,\tau\,(1 - \rho'_c/\beta\rho')$$

Choisissant l'axe des z perpendiculaire à la face (et passant par le sommet de la pyramide) et l'axe des x dans la face, le long de la direction de croissance minimale, l'équation d'une section orthogonale sera (ayant fait abstraction des marches) :

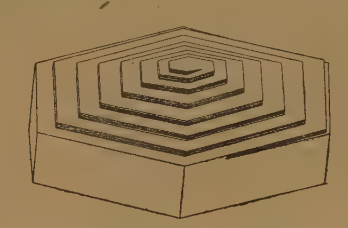


Figure 2 *a*. — Pyramide de croissance hélicoïdale sur une face c(0001) de carbure de silicium.

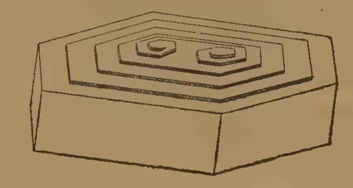


Figure 2 *b*. — Interaction de spirales de croissance de signe contraire donnant naissance à des terrasses fermées.

$$z = H - \delta\,(v_\infty\,\tau)^{-1}\left[x - d + \rho'_c\beta^{-1}\ln(x - \rho'_c\beta^{-1}/d - \rho'_c\beta^{-1})\right] \qquad (5.2)$$

où H est la hauteur de la pyramide, comptée à partir du niveau des arêtes de la face idéale.

Comme les « Franges d'ordre chromatique égal » (TOLANSKY, 1948) et d'ailleurs aussi les franges de

(1) β^{-1} est un nombre qui varie de 0 ($R = \infty$) à 1 ($R = \Delta$) ; $p = 1 - 1/\beta = 1/4 \exp(\varphi/kT)$ varie de $p = 0$ pour la spirale théorique considérée sous 1 à $p = 1$ pour la spirale parfaitement polygonisée. Nous appelons *p* le degré de polygonisation de la spirale.

FIZEAU, donnent la possibilité d'obtenir cette section perpendiculaire, il est possible de contrôler expérimentalement la validité de cette équation.

III. PARTIE EXPÉRIMENTALE

LA TOPOGRAPHIE DES FACES c(0001) DE CRISTAUX DE CARBURE DE SILICIUM

1. *Introduction.*

La première confirmation expérimentale de la théorie de FRANK est due à GRIFFIN (1950), lors d'une étude microscopique des faces du prisme de béryl. DAWSON et VAND (1951) ont aussi observé des spirales de croissance sur des cristaux d'une paraffine normale $C_{36}H_{74}$. Le fait que des cristaux de carbure de silicium présentaient de nombreuses figures de croissance, qui illustraient à merveille la théorie de FRANK a été signalé simultanément par AJIT RAM VERMA (1951) et S. AMELINCKX (1951).

Nous avons observé de nombreux cristaux de cette substance, de provenances diverses. Dans ce qui suit nous exposons, et expliquons les principaux types de figures de croissance observées ; les plus typiques sont reproduites ci-après, ainsi que quelques interférogrammes.

2. *Les cristaux.*

Le carbure de silicium cristallise dans le système hexagonal ou trigonal, mais il existe une grande quantité de variantes, dues à des empilements différents, d'où résultent des valeurs différentes des distances réticulaires suivant l'axe c. Ces différentes variétés ont fait assez récemment l'objet d'un essai de classification par RAMSDELL (1947).

Parmi toutes les variétés, les types 6 H et 15 R sont les plus fréquents dans le carbure industriel et nous reproduisons dans le tableau suivant leurs principales caractéristiques.

TABLEAU I

Type	a (en Å)	c (en Å)	Symbole de la structure (Ramsdell)
6 H	3.08	15.10	33
15 R	3.08	37.82	323232

3. *Technique expérimentale.*

Les différents types de SiC sont parfois trouvés sur un même agrégat. Il convient donc chaque fois de bien préciser le type d'un spécimen. Pour cela nous avons, pour chaque cristal examiné, fait un diagramme de WEISSENBERG, l'axe d'oscillation étant l'axe a, la radiation employée Cu Kα. Notre technique microscopique était la même que celle suivie par GRIFFIN. La surface à étudier était couverte d'une mince couche d'argent très réfléchissante (94 %), obtenue par évaporation thermique dans le vide poussé. Cette façon de procéder augmente d'une façon substantielle la possibilité de détecter, à l'aide d'un microscope métallographique ordinaire, des différences de niveau extrêmement petites, sans introduire des détails supplémentaires (1). De plus, cette surface argentée peut être utilisée à des fins interférométriques. L'interféromètre, suivant TOLANSKY, est alors constituée par la surface du cristal d'une part, et la face argentée d'une plaque de verre optiquement plane à 1/40e de λ près, d'autre part. Cette façon de procéder permet la reconstruction exacte de la topographie de la surface étudiée. Nous avons utilisé pour cela des franges de FIZEAU ($\lambda = 5.461$ Å) (pl. I, fig. 2, 3, 5) et des franges d'ordre chromatique égale (pl. I, fig. 4) (TOLANSKY, 1948).

Les photographies, et non les interférogrammes, ont été prises légèrement hors foyer. Cette façon de faire augmente considérablement la possibilité de détecter de très faibles différences de niveau en introduisant des différences de phase entre les différents faisceaux qui forment l'image. Les conditions optima sont réalisées quand les contours apparaissent noir sur fond blanc, alors une intense ligne blanche double d'un côté le contour.

4. *Discussion des figures de croissance.*

Nous allons considérer d'abord le cas où nous avons à faire à *une seule spirale*. Ensuite, nous considérons plusieurs spirales et leurs interactions. Nous avons trouvé que les grandes faces pratiquement parfaites ne possèdent qu'une seule dislocation émergeante. Les figures planche 1, figures 1, 6 ; planche II, figure 6 sont différents exemples. Les spirales sont lévogyres ou dextrogyres, et généralement ont toutes le même sens pour une même face. La concentration de ces spirales varie dans de très larges limites, d'une seule par mm² jusqu'au maximum d'approximativement cent par mm².

Figures, planche II (3 a) et (3 b), sont des interférogrammes ; (3 b) étant une partie agrandie de (3 a) afin de montrer le détail des franges. Il est possible de mesurer sur un interférogramme fortement agrandi la déviation des franges produite par un grand nombre de couches (60 dans le cas qui nous occupe) et de déduire ainsi la hauteur d'une couche avec une précision extraordinaire. Ainsi nous avons

(1) Il y a toutefois un facteur limitatif ; si les « marches » sont très rapprochées l'une de l'autre, l'argenture diminue leur visibilité au lieu de l'augmenter.

PLANCHE II

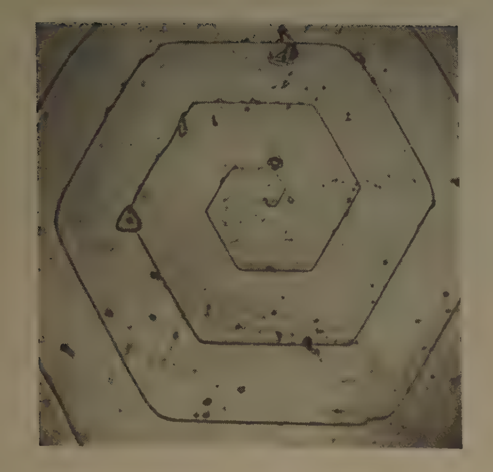


Fig. 1

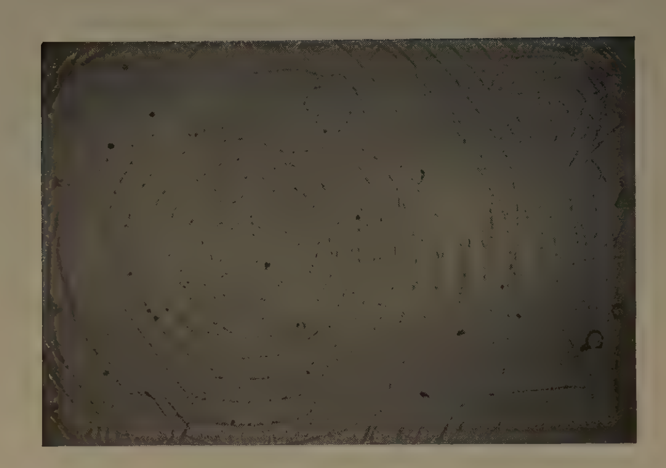


Fig. 2 (751 ×)

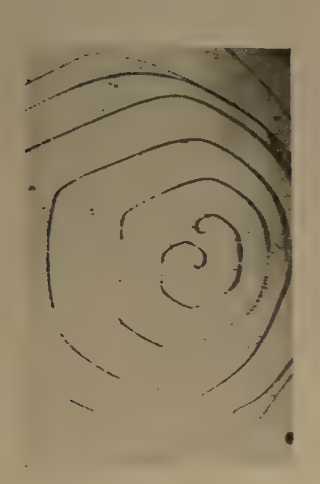


Fig. 3

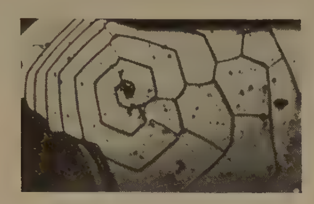


Fig. 4

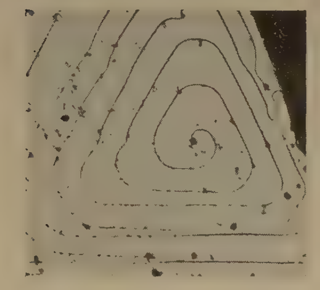


Fig. 5



Fig. 6

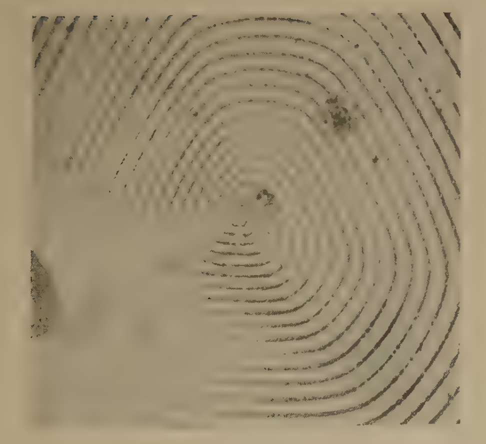


Fig. 7

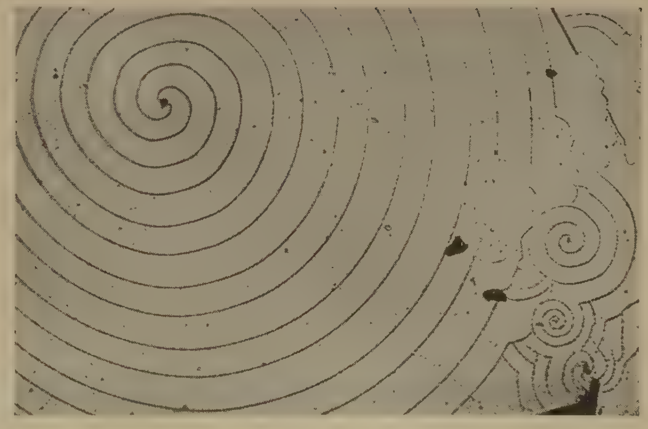


Fig. 8

trouvé que la différence de niveau entre deux couches est de 14,8 Å, ± 1 Å, c'est-à-dire exactement la hauteur de la maille élémentaire dans la direction de l'axe c pour le type 6 H.

Comme, d'autre part, le diagramme de WEISSENBERG avait montré que nous avions à faire à un cristal de ce type, il en résulte que les couches de croissance ont exactement la hauteur de la maille élémentaire. Il est très remarquable qu'on parvient à mesurer avec une telle précision des grandeurs de cet ordre par des moyens purement optiques. Pour cette spirale nous avons calculé le germe critique de croissance et trouvé ($\rho c = 1,3\ \mu$).

Des couches de croissance d'une hauteur égale à la maille élémentaire sont toutefois plutôt rares. Planche 1, figure 5, représente un interférogramme où cette hauteur est de l'ordre de 550 Å (type 6 H) ; dans le cas de la planche 1, figure 2 nous trouvons 180 Å ; distances qui dans les limites de la précision expérimentale peuvent être considérées comme des multiples entiers de d_{0001}. Ceci n'est toutefois pas toujours le cas ; figure 6, planche 1, est une spirale photographiée sur un cristal du type 15 R. Ici nous trouvons une différence de niveau (mesurée sur 20 spires) de 54 Å ± 3 Å, c'est-à-dire 1 + 1/3 de la maille élémentaire. Ceci indique l'existence et la possibilité de couches de croissance qui sont des sous-multiples de la distance unité d_{0001}. A partir des franges de FIZEAU et des « franges d'ordre chromatique égal » qui indiquent sans ambiguïté que nous avons à faire à des élévations de surfaces, nous avons reconstruit une section orthogonale à travers cette « colline » (fig. 3) qui est en bon accord avec la théorie.

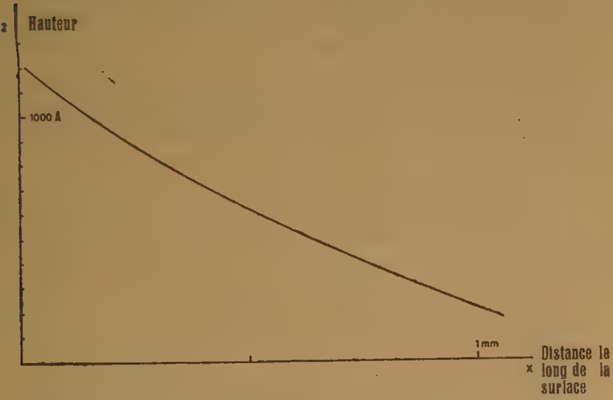


Figure 3. — Section orthogonale d'une pyramide de croissance.

Les rayons ρ' de quelques spires successives de la spirale 1 (pl. 1, fig. 6) et de la spirale 2 (pl. 1, fig. 1) ont été mesurés. Les résultats sont indiqués dans le tableau II.

La dimension du germe critique a été calculée en partant de l'équation (4.5), le degré de sursaturation en utilisant la formule

$$2\rho_0 = \varphi/kT \ln \alpha$$

où α est le rapport de saturation.

TABLEAU II

SPIRALE 1		SPIRALE 2	
ρ' en mm	ρc en μ	ρ' en mm	ρc en μ
0,267	3,1	0,128	1,3
0,313	3,2	0,145	1,3
0,361		0,161	
0,410	3,2	0,178	1,4
		0,195	1,4
$\rho c = 3,2\ \mu$		$\rho c = 1,4\ \mu$	
Degré de sursaturation			
0,1 %		0,3 %	

La spirale de la figure 1, planche I (hauteur 180 Å) couvre l'entièreté de la surface du cristal. Il y a une symétrie hexagonale surprenante, toutefois un examen plus poussé révèle que nous n'avons qu'une symétrie ternaire. Comme les fronts de croissance sont approximativement linéaires, la valeur de v_∞ pour la vitesse de croissance est déjà atteinte près du centre ; de ce fait la distance entre deux spires successives reste pratiquement constante ainsi que le prévoit la théorie.

Vu l'épaisseur des couches de croissance, cette spirale ne peut être due à une seule dislocation de vecteur de déplacement égale à l'unité. Nous supposons pour expliquer cette épaisseur, l'existence d'un groupe de dislocations toutes de même signe et situées l'une près de l'autre et dont la résultante des vecteurs de BURGERS correspond à douze fois la distance d_{0001}.

Si nous comparons cette spirale avec celle reproduite sur la figure 6, planche I, la température de cristallisation fut probablement inférieure dans ce cas-ci.

Dans le tableau III nous donnons les résultats des mesures des rayons de courbure et des distances au centre correspondantes pour une série de spires choisies au hasard. Comme indiqué au 4° le rapport Δ/R est constant pour une spirale donnée.

De ceci nous pouvons conclure que le rapport des températures par exemple T_2 et T_3 fut :

$$T_3/T_2 \simeq 3$$

(Calculé à partir de la formule (3.5)).

Cette valeur est évidemment trop grande, mais nous devons prendre en considération que la théorie indiquée a été déduite pour la cristallisation de la phase gazeuse, tandis que la cristallisation de SiC n'est certainement pas si simple.

TABLEAU III

(Les unités sont arbitraires et différentes pour les trois spirales.)

Spirale 1 (1,6)			Spirale 2 (1,1)			Spirale 3 (1,2)		
Δ	R	Δ/R	Δ	R	Δ/R	Δ	R	Δ/R
48	62	0,79	45	235	0,19	11	18,5	0,59
65	80,5	0,81	50	246	0,20	17	25	0,68
74	92,5	0,80	50	246	0,20	19,5	30	0,65
84	104	0,81	55	261	0,21	23	37	0,62
93,5	117	0,80	59	296	0,20	27	41	0,66
104	125	0,83	60	268	0,22	29	48	0,61
114	142	0,80	67	303	0,22	42	60	0,70
125	152	0,82	69	297	0,23			
Moyenne		0,81			0,21			0,65
$p_1 = 0,19$			$p_2 = 0,79$			$p_3 = 0,35$		

Des diagrammes polaires rendant compte de la forme de la spirale ont également été construits et sont montrés sur la figure 4.

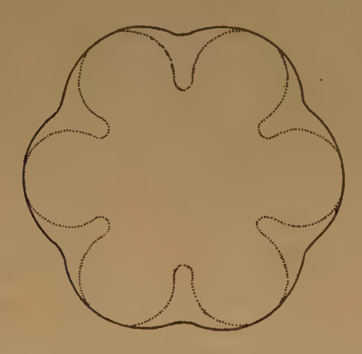


Figure 4. — Diagrammes polaires pour la vitesse de croissance radiale en fonction de l'orientation de la marche sur une face c(0001) de SiC (spirale 1, ligne pointillée spirale 2).

Puisque nous devons accepter que des dislocations existent déjà dans le germe primaire, nous pouvons en conclure que les spirales de croissance auront leur centre de préférence au milieu des faces. Occasionnellement toutefois, nous avons observé une spirale assez près d'une arête. Dans ce cas, des terrasses isolées se forment et continuent à croître à condition que la distance entre le point de percée de la dislocation et de l'arête est supérieure à $2\rho_c$, ce qui fut le cas pour le cristal montré sur la figure 6, planche II.

5. *Interaction entre deux spirales.*

Différents types d'interactions ont été envisagés par F.-C. Frank. Deux cas bien distincts peuvent se présenter, suivant que les dislocations, donnant naissance aux spirales, sont ou ne sont pas de même signe.

Il est évident que deux spirales de croissance de *signe opposé* donnent lieu à une intersection. Si les déplacements élémentaires des deux dislocations, ou groupes de dislocations sont égaux, les couches de croissance auront la même épaisseur et la fusion des deux spirales donnera une terrasse isolée (diagramme 2 b). Cette terrasse fait fonction de germe de cristallisation. Si ses dimensions sont supérieures à celles du germe critique, la croissance va continuer ; dans le cas contraire, la croissance est arrêtée ; autrement dit, les deux dislocations se détruisent mutuellement. Approximativement, la condition de croissance est que la distance entre les points de percée des dislocations soit supérieure au diamètre du germe critique.

Figure 3, planche II offre un bel exemple de circuits fermés formés par deux dislocations de signe contraire (type 6 H, hauteur de la marche 41 Å ± 5 Å).

Planche III, figure 5 en est une autre illustration magnifique.

Parfois, comme indiqué sur la figure 4, planche II, les deux dislocations n'ont pas le même vecteur de déplacement : dans ce cas il y a une marche résiduelle.

Jusqu'à présent nous n'avons considéré, implicitement, que l'interaction de deux spirales situées à des niveaux peu différents. Dans le cas contraire, la spirale la plus basse modifie légèrement le contour des fronts de croissance émis par la spirale dominante. Cet effet est visible sur la figure 1, planche III (coin droit inférieur).

Planche II, figure 8 montre un autre type d'interaction qui a été quelques fois observé. Nous avons à faire ici à des spirales de signe contraire dont les niveaux diffèrent assez peu. A l'intersection de leurs fronts de croissance une courbe en dents de scie se forme, dont des parties appartiennent alternativement aux deux spirales.

Frank a considéré théoriquement les courbes produites par l'intersection de *deux spirales de même signe* et nous avons été à même d'en observer plusieurs types.

Nous considérons d'abord le cas où les spirales ont le même niveau. Si leurs centres sont moins éloignés l'un de l'autre que la distance entre deux spires, il n'y aura pas d'intersection, sauf dans le voisinage immédiat de l'origine. Tout se passe comme si les deux spirales échangeaient leurs centres à chaque demi-tour. Figure 8, planche II donne un exemple de ce phénomène (type 15 R, hauteur de la marche non mesurée). L'ensemble de ces deux spirales peut être assimilé aux spirales correspondant respectivement aux valeurs positives et négatives de ρ dans l'équation (1.5). Dans ce cas, chaque spirale émet des fronts de croissance sur toute l'étendue de la face.

Quand les centres des deux spirales sont à une distance supérieure à la distance entre deux spires, Frank a montré que le lieu de leurs intersections est une courbe en S. Cette courbe sépare deux domaines qui croissent séparément par des couches générées respectivement par chaque centre. La figure 8, planche II, ainsi que la figure 6, planche III, en sont des exemples ; toutefois la courbe en S n'est pas visible vu le trop petit nombre de spires.

Quand les spirales sont situées à des niveaux très différents, l'une domine l'autre. Dans ce cas, l'interaction de leurs fronts de croissance sera plus typique encore que dans le cas où les dislocations étaient de signe contraire. Ici les fronts de croissance seront entrelacés comme le montre la figure 4, planche III.

6. *Interaction entre plusieurs spirales.*

Si plusieurs groupes de dislocations sont présents, une infinité de complications est possible. Nous allons expliquer quelques figures d'interaction typiques.

La figure 7, planche II est un cas simple. Nous avons six dislocations de même signe. La distance entre leurs centres est inférieure à l'espacement des spires. De ce fait il n'y a interaction qu'au voisinage des centres. Ceux-ci sont situés sur une droite perpendiculaire à la direction de vitesse de croissance minimum, ce qui est la distribution la plus probable de dislocations.

Dans le cas de la figure 2, planche III, nous avons une interaction entre quatre spirales, dont trois de même signe ; des terrasses de formes compliquées en résultent. Ceci sera d'ailleurs généralement le cas quand il y a interaction d'au moins deux spirales de signe contraire. La figure 3, planche III en est un autre exemple.

7. *Mécanisme de croissance de cristaux de carbure de silicium.*

Nous considérons maintenant la figure 2, planche II. Nous avons trouvé ce type de relief plusieurs fois, mais chaque fois sur le même cristal, qui était du type 6 H. Des mesures interférométriques nous ont montré que nous avions à faire à des différences de niveau extrêmement petites : 7 Å ± 3 Å. Les couches de croissance ont donc dans ce cas une épaisseur inférieure à la distance élémentaire d_{0001}. La conclusion logique de ces mesures est d'accepter que nous avons à faire à une différence de niveau égale à la moitié de cette distance.

Ceci est d'ailleurs confirmé par le fait que les spirales ont chacune une symétrie ternaire, mais diffèrent en orientation de 180°. Si nous considérons la spirale comme une sorte d'indicatrice de la vitesse de croissance radiale, sa forme et son orientation sont caractéristiques pour une certaine couche dans une certaine orientation. La figure suggère donc que les deux spirales correspondent à des couches, tournées l'une par rapport à l'autre de 180°. Nous tâcherons maintenant d'interpréter ceci en relation avec la structure connue de SiC, type 6 H. Selon Lundqvist (1948) cette structure peut être considérée comme étant composée de lamelles à trois couches, parallèles au plan c(0001), chaque lamelle étant tournée de 180° par rapport à celle immédiatement en dessous (symbole de la structure 3 3, Ramsdell, 1947). Ces lamelles ont une symétrie ternaire, et ils ont évidemment l'épaisseur de la moitié d'une maille élémentaire. L'interprétation la plus logique paraît donc d'accepter que les deux spirales correspondent respectivement à la croissance de chacune de ces lamelles.

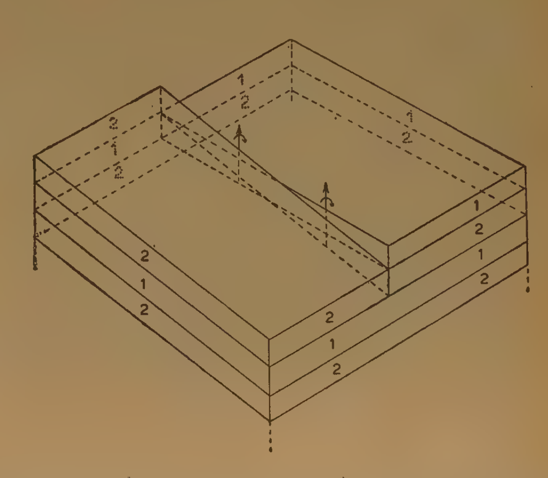


Figure 5. — Diagramme illustrant le mécanisme de croissance de SiC, comme il est suggéré par la photo figure 2, planche II.

Sur la figure il est évidemment impossible de décider si les deux spirales sont générées par une seule ou par deux dislocations situées tout près l'une de l'autre. Si nous acceptons la dernière hypothèse comme la plus probable, les deux dislocations doivent avoir un vecteur de déplacement de la moitié de la distance d_{0001}. Cette situation est montrée sur le diagramme 5. Ce diagramme montre en outre que, une fois la suite 3 3 créée et les dislocations appropriées présentes, la croissance continuera nécessairement selon le même schéma. En réalité il n'y a qu'une seule lamelle (1) et qu'une seule lamelle (2), et chacune de ces lamelles ne croît que latéralement. Ceci pourrait être généralisé et ainsi donner une réponse à la question pourquoi le carbure de silicium (et d'autres substances polytypiques et

interstratifiées) peut produire des cristaux avec des mailles élémentaires énormes. Il est très peu probable que des forces de liaison soient directement responsables pour l'ordre à grande distance comme on rencontre par exemple dans la direction c des cristaux de SiC du type 87 R. (d_{0001} = 219 Å). D'autre part, quand on accepte la croissance hélicoïdale, il n'est plus nécessaire de supposer l'existence d'autres forces que celles agissantes entre voisins directs. Une fois une certaine suite de couches créée, et les dislocations appropriées présentes, la même suite sera répétée aussi longtemps que la même combinaison de dislocations subsiste. En vérité chaque couche ne croît que latéralement.

Nous suggérons que la croissance de mâcles répétées peut être expliquée par un mécanisme similaire.

Les problèmes mentionnés brièvement ici dessus seront traités en détail après.

REMERCIEMENTS

J'exprime toute ma reconnaissance au professeur Dr. W. Dekeyser pour ses encouragements et pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude qui fait partie des recherches subsidiées par le « Centre National Belge de Chimie-Physique Moléculaire » que je remercie pour mon mandat de chercheur.

Je remercie également la « Société d'électrochimie, d'électro-métallurgie et les aciéries électriques d'Ugine » (France) ainsi que la « S. A. Morgan » (Bruxelles) pour leur aimable envoi d'échantillons de SiC.

BIBLIOGRAPHIE

Ajit Ram Verma : 1951. — *Nature*, **167**, 939.
Amelinckx S. : 1951. — *Nature*, **167**, 940.
Becker and Döring : 1935. — *Ann. Physik*, **24**, 719.
Burgers. 1939. — *Proc. Kon. Ned. Akad. Wet.*, **42**, 293.
Burton W. K. and Cabrera. 1949 a. — *Dis. Farad. Soc.*, n° 5, 33.
Burton W. K., Cabrera N. and Frank F. C. 1949 b. — *Nature*, **163**, 398.
Burton, Cabrera and Frank. 1951. — *Philosophical Transactions of the Royal Society*, n° 866, vol. **243**, 299.
Cabrera N. and Burton W. K. 1949. — *Disc. Farad. Soc.*, n° 5, 33.
Dawson I. M. and Vand V. 1951. — *Nature*, **167**, 476.
Frank F. C. 1949. — *Discus. Farad. Soc.*, n° 5, 48.
Frank F. C. 1950. — *Phil. Mag.*, XLI, ser. 7, 200.
Griffin L. J. 1950. — *Phil. Mag.*, XLI, ser. 7, 196.
Kaïschew und Stranski Z. 1934. — *Phys. Chem.* B, **26**, 317.
Kalb G. und Wittborg W. 1951. — *Die Naturw.*, **7**, 156.
Lundqvist D. 1948. — *Acta. Chem. Scand.*, **2**, 177.
Ramsdell L. S. — *Amer. Min.*, **32**, 64, 1947.
Tolansky S. 1948. — *Multiple Beam Interferometry of surfaces and films*, Oxf. Univ. Press.
Volmer. Leipzig 1939. — *Kinetik der Phasenbildung*.



Fig. 1

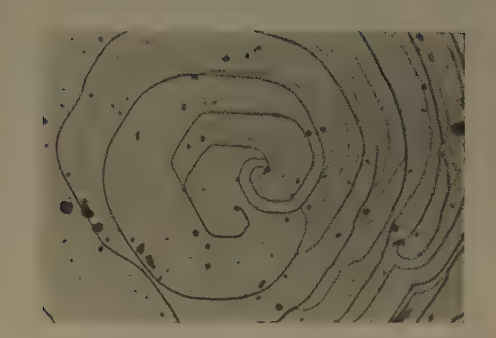


Fig. 2

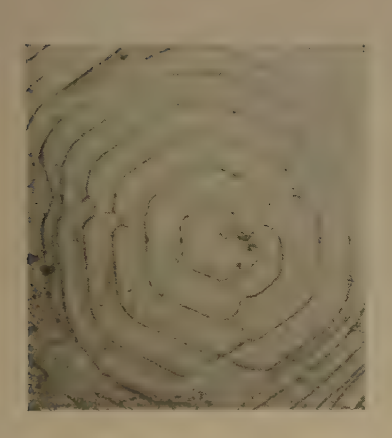


Fig. 3

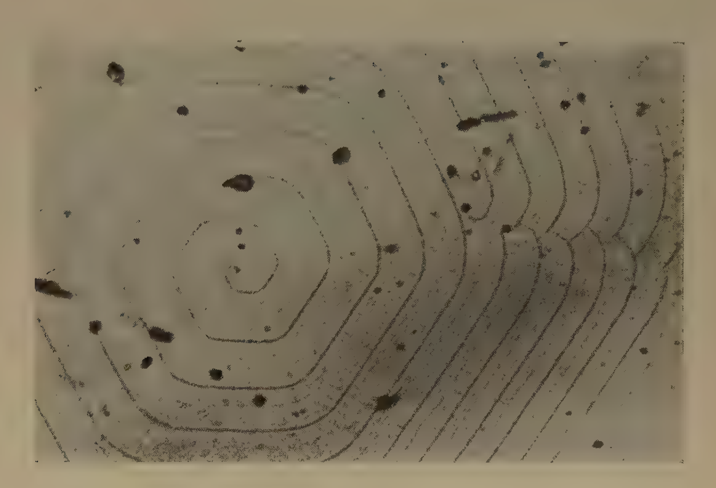


Fig. 4

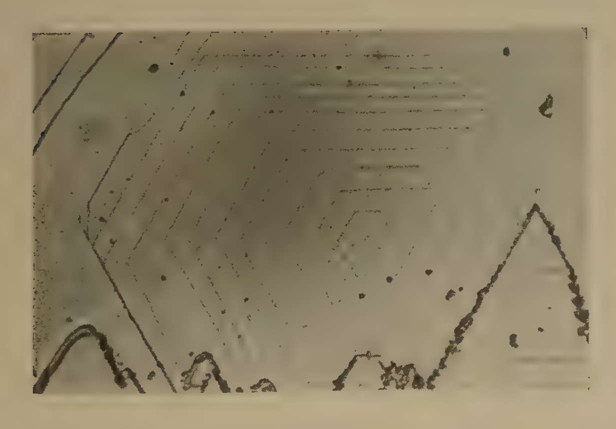


Fig. 5

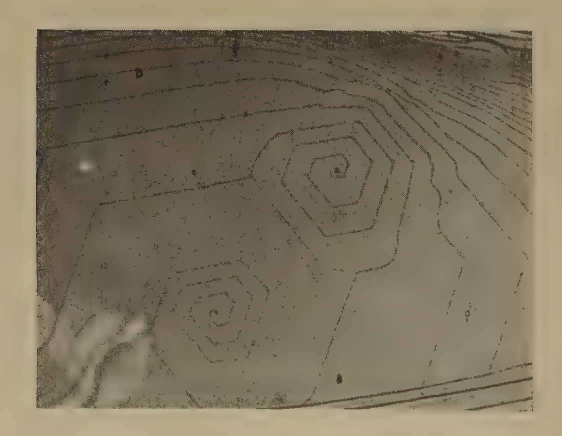


Fig. 6

ROLE DES RADICAUX OXYGÉNÉS DANS LES OXYDATIONS ET LES RÉDUCTIONS PRODUITES PAR LES RAYONNEMENTS IONISANTS

IV. — Système Chromate/Sulfate de Chrome

par MM. M. LEFORT, P. RADHAKRISHNA et M. HAISSINSKY,
Institut du Radium, Paris.

Manuscrit reçu le 11-10-51.

SOMMAIRE

L'irradiation de solutions de Cr^{VI} ou de Cr^{III} par les rayons α de Rn conduit à des résultats sensiblement analogues à ceux qu'on observe par addition d'eau oxygénée : réduction en milieu acide, faible oxydation en solution alcaline. Les rayons X et γ réduisent en solution tant acide qu'alcaline et on n'observe pas d'oxydation. Les rendements de formation de O_2 et surtout de H_2 par irradiation du bichromate en solution acide aux rayons X sont bien plus élevés que le rendement de la réduction. On conclut que ce dernier processus se produit par l'intermédiaire des radicaux libres OH.

Fricke et Brownscombe ont montré (1) que les rayons X réduisent le bichromate de potassium en solution sulfurique acide jusqu'à la transformation complète en Cr^{III}. C'est à la suite de l'analyse de ces résultats qu'ils ont conclu à l'action indirecte du rayonnement, c'est-à-dire que les actions sur les corps dissous, en solution diluée, étaient dues aux modifications primaires du solvant. Plus récemment, Treiman (2) a réduit des solutions de $K_2Cr_2O_7$ 0,1 et 0,001 N par un faisceau électronique de 1,5 Mév et 0,1 μ A. Le rendement pour la solution la plus concentrée, exprimé en unités G (molécules réduites par 100 éV), a été 0,5. L'auteur n'a cependant pas essayé d'établir le mécanisme de la réaction.

Nous avons repris l'étude de cette réaction radiochimique à l'aide des rayons α de Rn, des rayons γ émis par une source de Ra et des rayons X issus d'une anticathode en Mo. Nous avons d'abord déterminé quelle région de pH était la plus favorable à la réduction et dans quelles conditions on pouvait observer une oxydation des sels chromiques. Ayant constaté que dans H_2SO_4 0,8 N la réduction était la plus rapide, nous avons fait quelques analyses des gaz produits sous l'action des rayons X afin de voir si le mécanisme des réductions radiochimiques antérieurement proposé (3) pour les oxydants à potentiel électrochimique élevé (par les radicaux libres OH) était compatible avec les rendements mesurés.

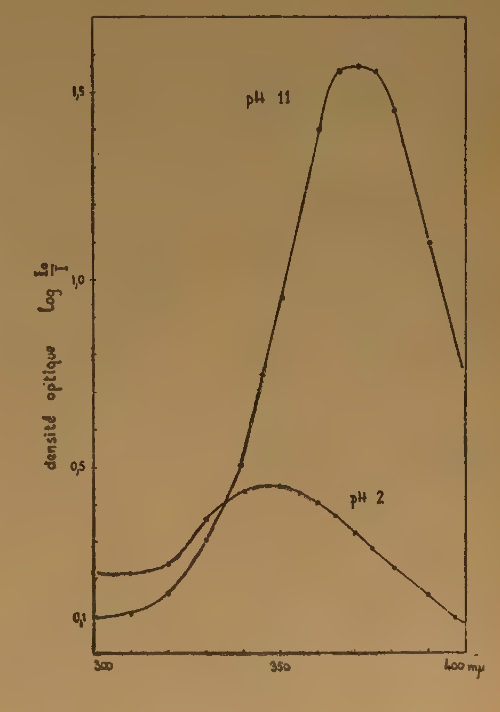


Fig. 1.

Procédés expérimentaux. — Les sels de Cr^{VI} ont été dosé au moyen d'un spectrophotomètre Unicam (Cambridge) par mesure de l'intensité des bandes d'absorption des maxima 366 et 345 mμ (fig. 1). Des courbes d'étalonnage ont été tracées pour des solutions de pH 1, 2, 3, 4, 5, 11 et 12 (mesurés avec une

électrode de verre) (*). L'intensité de ces deux bandes varie, en effet, avec le pH par suite des équilibres :

$$Cr_2O_7^{--} \leftrightarrows CrO_4H^- \leftrightarrows CrO_4^{--}.$$

La loi de BEER est toujours valable entre les concentrations N/1000 et N/10.000. Une partie de la solution dosée spectrophotométriquement était ensuite rapidement acidifiée, ce qui conduisait à une réduction stoechiométrique de Cr^{VI} par l'eau oxygénée éventuellement formée au cours de l'irradiation. On titrait alors cette solution par potentiométrie avec une solution de sulfate ferreux N/1.000. Par différence entre les deux résultats on calculait la quantité de H_2O_2.

Pour essayer d'éclaircir le rôle éventuel de ce composé dans les réactions radiochimiques, nous avons effectué quelques expériences sur les effets chimiques qu'il produit sur les solutions de sels de Cr^{VI} et Cr^{III}, dans des conditions aussi proches que possible de celles qui ont été réalisées dans les irradiations.

L'oxydation du sulfate de Cr en solution N/100 et N/1.000, a été suivie spectrophotométriquement, Au-dessous de pH 3,5 la réaction est si faible qu'on peut la négliger même après vingt-quatre heures. Au-dessus de cette valeur, la vitesse d'oxydation augmente beaucoup avec le pH.

L'effet de l'eau oxygénée sur les chromates a été étudié en combinant les méthodes spectrophotométrique et potentiométrique. En dehors de la réduction bien connue en solution acide, nous avons confirmé les résultats de FRICKE et BROWNSCOMBE (1) : aux faibles pH l'eau oxygénée se décompose catalytiquement avec un maximum de vitesse au pH 3,5 environ et il y a parallèlement une lente réduction de Cr^{VI}. En solution plus alcaline (pH supérieur à 10), conformément aux observations de BOBTELSKY, GLASNER et BOBTELSKY-CHAIKIN (4), les mesures spectrophotométriques ne permettent de déceler aucune réduction.

Les irradiations ont été faites en l'absence d'oxygène selon les techniques déjà décrites,

Action des rayons α. — La réduction par les rayons α de Rn en solution H_2SO_4 0,8 N, peut être totale pour une dose suffisante. Le rendement ne varie pas notablement quand on passe de la concentration M/3.000 à M/300 (en atomes Cr). Il ne varie pas non plus avec l'acidité tant que le pH reste inférieur à 1,5. La courbe de la figure 2 exprime cette réduction, en 10^{16} équivalents/cm³ réduits, en fonction de la dose. Le rendement G est égal à 6 équivalents par 100 éV ($G_{Cr^{VI} \to Cr^{III}} = 2$).

A partir du pH 2, le rendement décroît très rapidement. A pH 3 il n'est plus que de 0,1 équivalent/100 éV. Les mesures, dans ce domaine de la décomposition catalytique de H_2O_2, sont difficiles et peu reproductibles ; il semble néanmoins qu'il se forme de faibles quantités de ce composé. Nous n'avons détecté aucune réduction à pH voisin de 12.

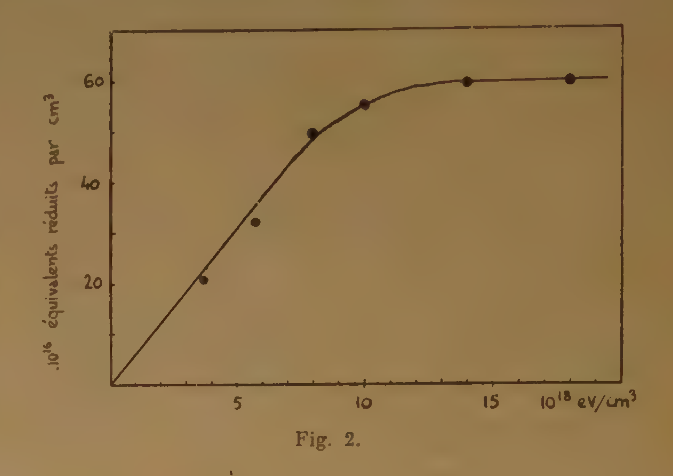


Fig. 2.

On observe une légère oxydation du sulfate chromique N/1.000 à partir de pH 3 (G de l'ordre 0,03). Celui-ci augmente avec le pH pour atteindre une valeur proche de 0,5 en solution alcaline ; on constate en même temps une faible formation d'eau oxygénée.

Action des rayons γ et X. — Nous avons irradié des solutions de Cr^{VI} à différents pH par les rayons γ de 400 millicuries de radium dans des conditions telles qu'une semaine d'irradiation correspondait à 10^{18} éV/cm³ environ d'énergie absorbée. Nous avons observé ici aussi une rapide réduction dans H_2SO_4 0,8 N et une baisse très accentuée du rendement aux pH supérieurs à 2, mais la réduction est encore notable aux pH compris entre 11 et 13. Par contre, après irradiation de solutions de sulfate de chrome aux pH allant de 2 à 5 et de 11 à 13 nous n'avons décelé des traces de CrO_4^{--} ni par potentiométrie ni à l'aide d'un réactif aussi sensible que l'est la diphénylcarbazide.

Dose en rœntgens (mesurée à la surface de la solution)	quantités en micromol/l			G (moléc./100 éV)		
	$Cr^{VI} \to Cr^{III}$	H_2	O_2	$Cr^{VI} \to Cr^{III}$	H_2	O_2
200000	110	500	450	1,2	5,6	5,0
100000	63	270	200	1,4	6,0	4,4
(FRICKE-BROWNSCOMBE)				(1,3)		

(*) Ces solutions ont été préparées par addition de la soude diluée. Nous n'avons pas examiné les solutions des pH intermédiaires (de 6 à 10), dans lesquelles les sels de Cr^{III} précipitent.

Si on opère avec des solutions mal dégazées et contenant donc de l'oxygène, on observe une légère oxydation, surtout à pH 12.

Les solutions sulfuriques 0,8 N étant donc les plus favorables à l'étude de la réduction, c'est sur ces solutions irradiées aux rayons X que nous avons effectué quelques analyses des gaz produits, à l'aide de l'appareil décrit précédemment [5]. Nous donnons ci-dessus les résultats de deux expériences.

Discussion. — Nous avons vu que le comportement des solutions de Cr^{VI} et de Cr^{III} soumises au rayonnement α est analogue à celui qu'elles ont en présence d'eau oxygénée : réduction en milieu acide, oxydation en solution alcaline. Les actions de ce rayonnement s'expliquent donc facilement par la formation de H_2O_2, laquelle, comme on le sait, a lieu déjà dans l'eau pure irradiée par ces rayons. Rappelons que la plupart des expériences que nous avons décrites précédemment [5, 6] sur l'irradiation aux rayons α des systèmes Ce^{IV}/Ce^{III} et As^{V}/As^{III} ont pu également être interprétées par l'action de l'eau oxygénée.

Comme ce composé se forme sous l'effet des rayons γ ou X dans l'eau contenant de l'oxygène, c'est encore à lui qu'on doit attribuer les résultats obtenus avec les solutions de chrome hexa- ou trivalent non désaérées et irradiées par les rayons γ : les phénomènes d'oxydo-réduction observés sont ici, en effet, tout au moins qualitativement les mêmes qu'avec les rayons α ou par l'addition de H_2O_2.

Il n'en est pas de même avec les solutions dégazées soumises aux rayons X ou γ : ceux-ci ne provoquent pratiquement aucune formation d'eau oxygénée (ni de gaz) dans l'eau pure soigneusement désaérée. Nous avons vu, de plus, que les rayons γ, contrairement à l'eau oxygénée, n'oxydent pas en solution alcaline les sels de Cr^{III} et y réduisent les chromates.

Si l'oxydation peut être attribuée facilement aux radicaux OH, l'action réductrice pourrait être l'effet soit des atomes H :

$$(1)\ Cr_2O_7^{--} + 6\,H + 8\,H^+ = 2\,Cr^{+++} + 7\,H_2O$$

soit de ces mêmes radicaux OH qui agiraient selon :

$$(2)\ Cr_2O_7^{--} + 6\,OH + 8\,H^+ = 2\,Cr^{+++} + 6H_2O_2 + H_2O$$

ou bien selon :

$$(3)\ Cr_2O_7^{--} + 6\,OH + 8\,H^+ = 2\,Cr^{+++} + 3\,O_2 + 7\,H_2O$$

Nous allons montrer que les atomes H ne sont pas l'agent de la réduction tout au moins dans les solutions acides, sur lesquelles nous avons effectué des analyses des gaz produits. On observe dans ce cas, comme nous l'avons déjà constaté aussi pour la réduction de Ce^{IV}, un rendement très élevé d'hydrogène moléculaire : 5,8 mol./100 éV en moyenne. Si on suppose que la réduction se fait selon la réaction (1), le rendement total en atomes H serait $5{,}8 \times 2 + 1{,}3 \times 3 = 15{,}5$, valeur qui paraît excessive. Un tel mécanisme n'expliquerait, surtout, pas l'origine de l'hydrogène moléculaire et de l'excès de l'oxygène (par rapport à l'hydrogène qui aurait été consommé au cours de la réduction), puisque ces gaz ne se forment pas par irradiation de l'eau pure aux rayons X. En admettant, en effet, qu'une molécule O_2 provient de la destruction de 4 OH (partenaires de 4 H) on devrait avoir $(1{,}3 \times 3)/4 = 1{,}0$ O_2 et non pas 4,7.

L'analyse des gaz confirme ainsi l'hypothèse que nous avons formulée précédemment à partir des considérations radiochimiques plus générales et selon laquelle, la réduction de $Cr_2O_7^{--}$ se produit par les radicaux OH. Les données expérimentales ne permettent pas de choisir entre les réactions (2) et (3). Les deux sont énergétiquement possibles, bien que la réaction (3) corresponde à une diminution d'énergie libre plus grande. Dans l'un ou l'autre cas on a un excès de gaz par rapport à la réduction, qui s'explique sans doute, comme dans le cas de Ce^{IV} (et d'As), par l'existence de la réaction inverse, réoxydation de l'état réduit, qui conduit à une consommation supplémentaire de radicaux OH (accompagnée de la libération d'autant d'atomes H).

La réaction inverse est dans ce cas d'autant plus plausible que la probabilité de rencontre d'un ion $Cr_2O_7^{--}$ avec 6 OH ou même d'un ion CrO_4^{--} avec 3 OH est extrêmement faible. Le mécanisme précis de la réaction implique donc des transitions par des étapes successives : $Cr^{VI} \rightarrow Cr^{V} \rightarrow Cr^{IV} \rightarrow Cr^{III}$. Ces états intermédiaires étant instables(*), on doit s'attendre à ce qu'ils soient au moins en partie réoxydés (**).

Le fait que les chromates sont réduits par les rayons γ même en solution alcaline indiquerait que le radical OH a, dans notre cas, un comportement différent de celui de l'eau oxygénée : celle-ci réagit comme oxydant en ce milieu et réduit stoechiométriquement le bichromate en solution acide. Les propriétés réductrices de ce radical seraient ainsi proches de celles du radical HO_2 : on admet, en effet, que celui-ci agit comme oxydant en solution acide et comme réducteur en solution alcaline [9].

Paris, 15 septembre 1951.

(*) En dehors de l'existence de CrF_5, on a des arguments indirects en faveur de l'existence de composés de Cr pentavalent instables en solution ; voir Sidgwick [7] et Glasner [8].

(**) Dans l'hypothèse de la réduction par les atomes H, le même argument conduit à conclure qu'on devrait avoir une consommation encore plus grande que la réaction (1) ne l'indique, ce qui correspondrait à une production primaire de radicaux libres énergétiquement impossibe.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. Fricke et F. Brownscombe. — *J.A.C.S.*, 55 (1933), 2358.
(2) L. H. Treiman. — *M.D.D.C.*, n° 1732 (1948).
(3) M. Haissinsky et M. Lefort. — *C. R.*, 230 (1950), 1156 ; *J. Chim. Phys.*, 47 (1950), 588.
(4) M. Bobtelsky, A. Glasner et L. Bobtelsky-Chaikin. — *J.A.C.S.*, 67 (1945),966.
(5) M. Lefort et M. Haissinsky. — *Ibid.*, 48 (1951), 368.
(6) M. Haissinsky et M. Lefort. — *Ibid.*, p. 429.
(7) N. Sidgwick. — *The Chemical Elements*, vol. II, Oxford, 1950.
(8) A.Glasner. — *J. Chem. Soc.*, London, 1950, p. 2795
(9) W. G. Barb, J.H. Baxendale, P. George et K. R. Hargrave. — *Trans. Far. Soc.*, 47 (1951), 462.

CINÉTIQUE EN SOLUTION AQUEUSE DE L'OXYDATION D'IODE PAR LE PERIODATE DE POTASSIUM

par M[me] Dora PESCHANSKI.

Manuscrit reçu le 11-10-51

SOMMAIRE

La vitesse d'oxydation de l'iode par le periodate de potassium en solution aqueuse a été déterminé en fonction ; 1° des concentration des réactifs ; 2° de la force ionique de la solution ; 3° de la constante diélectrique du mileu et 4° de la température. L'ensemble des résultats a été discuté du point de vue des théories moderne de la cinétique chimique en solution.

INTRODUCTION

L'action, à température élevée, du periodate de potassium sur l'iode dissous dans l'eau a été remarquée par G. PHILIPP en 1887 (1). L'auteur a constaté que si l'on porte à 160° un mélange aqueux saturé de KIO_4 et de l'iode, la coloration du liquide disparaît instantanément et on ne retrouve dans la solution que du periodate et de l'iodate.

En reprenant, en collaboration avec M. HAISSINSKY et M. COTTIN, l'étude de ces deux auteurs (2) sur la cinétique de l'échange isotopique entre le periodate de potassium et l'iodate ou l'iode (*), je me suis aperçue que l'iode laissé en contact avec une solution de periodate dans un tube scellé, disparaît plus ou moins vite, même à la température ordinaire, en donnant lieu à la formation d'iodate d'après l'équation stoechiométrique suivante :

$$5\ IO_4^- + I_2 + H_2O \rightarrow 7IO_3^- + 2H^+ \qquad (1)$$

établie par analyse chimique et polarographique (**).

L'étude de la cinétique de cette réaction constitue l'objet du présent travail.

Partie expérimentale.

Des ampoules de 60 à 70 cc. remplies de solutions titrées d'iode et de periodate étaient rapidement scellées à la flamme et introduites dans un thermostat. On arrêtait la réaction en extrayant au chloroforme l'iode restant. À des températures supérieures à la température ambiante, deux ampoules étaient remplies de quantités identiques de réactifs, pour chaque expérience. Quand les mélanges avaient atteint la température voulue, on arrêtait la réaction dans une des ampoules, refroidie brusquement. Les concentrations des constituants de ce premier mélange étaient considérées comme concentrations au temps zéro. Après un temps *t*, on procédait de même avec la deuxième ampoule. Les vitesses aux températures élevées étaient donc mesurées en présence de produits de la réaction, c'est-à-dire d'iodate et d'ions H^+. Mais, comme on le verra plus loin, l'influence de ces deux constituants sur la cinétique a pu être déterminée et prise en considération dans l'évaluation des résultats. Quand la réaction était déjà très rapide à la température ordinaire, comme, par exemple, en présence d'une grande quantité d'urée, le mode opératoire différait légèrement. Le mélange des deux réactifs se faisait alors directement dans une ampoule à décanter. On y versait d'abord le réactif le plus volumineux et ensuite l'autre, en considérant comme temps zéro le moment, où la moitié du liquide avait passé de la pipette dans l'ampoule. Après avoir fermé l'ampoule et agité énergiquement le mélange on le laissait au repos le temps voulu (chronométré) et on extrayait rapidement au chloroforme l'iode restant. Les durées des expériences étaient établies par des essais préliminaires de sorte que les concentrations de réactifs ne changent pas pendant l'expérience de plus de 10 à 15 %. Les durées étaient, en général, de l'ordre de quelques minutes à 100° C et de centaines d'heures à 1° C.

Les dosages des produits restants et formés portaient sur l'extrait et sur la phase aqueuse.

Dans l'extrait, on déterminait la concentration d'iode avec un colorimétre JOUAN à cellules photoélectriques, en se rapportant à une courbe étalon préalablement établie.

La concentration du periodate était déterminée sur une partie de la phase aqueuse par la méthode de E. MULLER (4), avec de l'acide arsénieux titré, en milieu tamponné au bicarbonate de soude.

(*) Voir à ce sujet la note qui suit p. 498.

(**) Je remercie M. SOUCHAY d'avoir bien voulu m'aider à effectuer les analyses polarographiques, d'après sa méthode, mise récemment au point. (3)

L'analyse d'une deuxième prise d'essai effectuée en milieu acide à l'aide d'une solution titrée d'hyposulfite, donnait la concentration globale de periodate et d'iodate. Par soustraction on avait la concentration d'iodate présent au moment de l'arrêt de la réaction. La différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées d'après l'équation 1 ne dépassait pas ± 0,5 %.

Les pH des solutions ont été mesurés (avant et après la réaction) au pH mètre Carpeni. Dans les milieux tamponnés ils ne différaient guère de plus de 0,05 unité avant et après la réaction, mais dans l'eau les différences étaient bien plus notables.

Tous les produits employés étaient des produits Rhône-Poulenc R.P. pour analyses.

Résultats expérimentaux

En premier lieu je me suis proposée d'étudier l'influence de la concentration des réactifs sur la vitesse de cette réaction, en vue d'en déterminer « l'ordre », s'il existe. J'ai employé la méthode classique d'Ostwald, c'est-à-dire, que j'ai évalué séparément les exposants de l'équation empirique :

$$\text{vitesse} = K.C_1^n \; C_2^m \; C_3^p \; C_4^q \qquad (2)$$

où C_1, C_2, C_3, C_4 représentent respectivement les concentrations du periodate, de l'iode, des ions hydrogènes et des ions étrangers. Ceci a été réalisé en rendant pratiquement invariables, au cours de la réaction, toutes les concentrations sauf celle dont il s'agissait de trouver l'exposant.

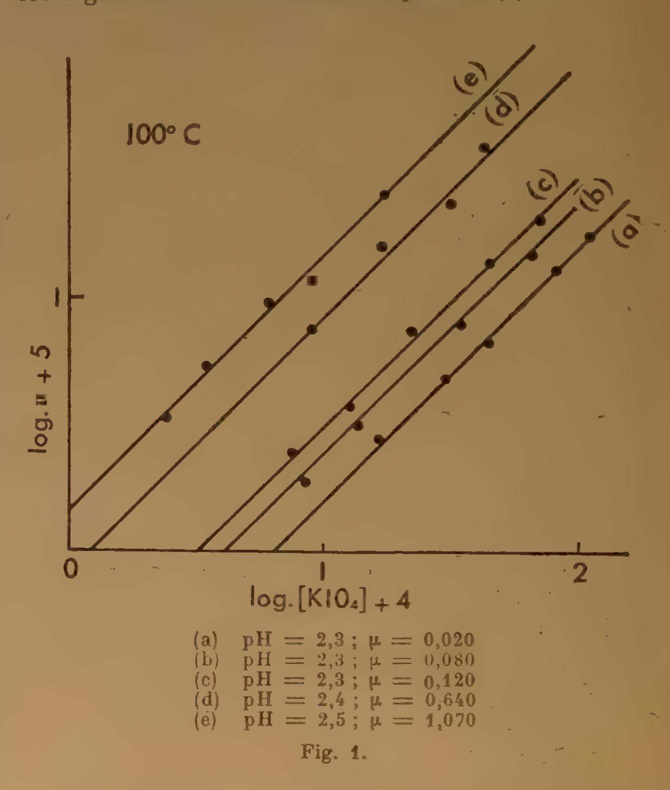
L'ensemble des résultats expérimentaux est groupé dans les tableaux 1 et 2.

Le tableau I indique les conditions et les résultats des expériences effectuées en présence d'un grand excès d'iode ; le tableau II se rapporte aux expériences réalisées en présence d'un grand excès de periodate de potassium. L'iode et le periodate étant peu solubles dans l'eau, une partie des expériences (surtout celles en présence d'un excès d'iode) étaient effectuées en présence du réactif solide ; mais quelques essais, en l'absence de phase solide (marqués d'un astérisque), ont montré que la présence de la phase solide n'exerçait aucune influence spécifique.

Dans la colonne 1 sont indiqués les numéros d'ordre des expériences dans la colonne 2 la température ; dans la colonne 3 la concentration molaire moyenne du réactif à concentration variable, c'est-à-dire la moyenne arithmétique de ses concentrations au temps t_0 et t ; dans les colonnes 4 et 5 les concentrations molaires des autres constituants du mélange ; dans la colonne 6 les pH moyens de la solution, c'est-à-dire la moyenne arithmétique du pH initial et final ; dans la colonne 7 on trouve les valeurs de la force ionique μ de la solution, définie comme étant égale à la moitié de la somme des produits des concentrations C_i par le carré de la valence Z_i de tous les ions présents dans la solution $\left(\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2\right)$.

et enfin dans la colonne 8 les vitesses moyennes v, c'est-à-dire les quantités d'iode ou de periodate disparues en mole par litre et par minute.

Les « ordres partiels » c'est-à-dire les exposants n, m, p, q de l'équation (2) ont été calculés par la méthode différentielle de Vant-Hoff, généralisée par Letort [5], en traçant en fonction des logarithmes des concentrations moyennes correspondantes les logarithmes des vitesses moyennes (*).



(a) pH = 2,3 ; μ = 0,020
(b) pH = 2,3 ; μ = 0,080
(c) pH = 2,3 ; μ = 0,120
(d) pH = 2,4 ; μ = 0,640
(e) pH = 2,5 ; μ = 1,070

Fig. 1.

Influence de la concentration du periodate et de l'iode.

La figure 1 représente les logarithmes des vitesses de réduction du periodate de potassium à 100° C dans des milieux sulfuriques de pH égal à 2,4 ± 0,1; (exp. n° 1 à 14 et 16 à 23). La force ionique a été maintenue constante dans chaque série d'expériences en ajoutant aux solutions un sel à anion commun avec l'acide.

(*) La substitution de vitesses moyennes aux vitesses vraies paraît justifiée en raison de faibles différences de la concentration variable avant et après la réaction.

TABLEAU I

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
N°	Températ.	$10^3[KIO_4]$	$[H_2SO_4]$	$[K_2SO_4]$	pH	$10^3\mu$	10^5v
1	100°C	1,661	0,005	—	2,3	20	2,762
2	»	2,884	»		»	»	4,571 (*)
3	»	4,151	»	—	»	»	6,685
4	»	8,370	»	—	»	»	13,170
5	»	10,840	»	—	»	»	17,162
6	»	0,853	»	0,021	»	80	1,887
7	»	1,357	»	»	»	»	3,146
8	»	3,467	»	»	»	»	7,943
9	»	6,527	»	»	»	»	14,940
10	»	0,759	»	0,033	»	120	2,455 (*)
11	»	1,259	»	»	»	»	3,820
12	»	2,290	»	»	»	»	7,471
13	»	4,468	»	»	»	»	13,490
14	»	7,036	»	»	»	»	20,640
15	64°	2,664	»	»	»	»	0,885
16	100°	0,919	»	0,2063	2,4	640	7,667
17	»	1,710	»	»	»	»	15,730
18	»	3,180	»	»	»	»	24,050
19	»	4,247	»	»	»	»	38,500
20	»	0,342	»	0,349	2,5	1070	5,250
21	»	0,603	»	»	»	»	9,550
22	»	0,904	»	»	»	»	11,480
23	»	1,744	»	»	»	»	24,930
24	»	0,827	0,05	0,1515	1,35	620	3,01
25	»	1,887	»	»	»	»	6,70
26	»	2,664	»	»	»	»	8,257
27	»	3,859	»	[NaF]	»	»	11,500
28	»	0,885	»	0,075	1,9	233	2,359
29	»	1,819	»	»	»	»	4,325
30	»	2,782	»	»	»	»	7,471
31	»	3,794	»	»	»	»	10,220
			$[HNO_3]$	$[KIO_3]$			
32	»	1,413	1	0,136	0,0	1150	2,29
33	»	2,507	»	»	»	»	4,32 (*)
34	»	4,695	»	»	»	»	7,71
35	»	7,274	»	»	»	»	11,01
36	100°	12,03	»	»	»	»	19,06
			$[H_2SO_4]$				
37	»	5,05	0,05	0,136	1,2	290	6,74
			$[CH_3COOH]$	$[CH_3COOK]$			
38	»	0,364	0,09	0,01	3,68	12	3,539
39	»	0,501	»	»	»	»	5,012
40	»	0,806	»	»	»	12	6,291
41	»	1,121	»	»	»	»	13,110
42	»	1,660	»	»	»	»	17,380
43	»	0,363	0,05	0,05	4,33	57	9,34
44	»	0,634	»	»	»	»	16,60
45	»	1,100	»	»	»	»	25,17
46	»	1,590	»	»	»	»	41,09
47	64°	1,470	0,035	0,065	4,88	72	8,2
48	»	0,816	0,020	0,080	5,10	90	9,83
				$[K_2SO_4]$			
49	100°	0,196	—	0,206	3,50	620	6.0
50	»	0,885	—	»	»	»	31,46
51	»	1,376	—	»	»	»	40,00
52	»	1,691	—	0,206	3,50	620	54,23
53	»	11,720	—	—	3,10	18	31,90
54	»	0,760	—	—	3,60	2	3,92
55	»	0,660	—	—	3,60	2	4,12
56	»	0,250	—	—	4,1	2	2,50
57	»	11,15	—	—	3,0	15,0	25,24
58	»	1,18	—	—	3,30	3,0	6,84
59	»	1,13	—	—	»	4,0	5,49
60	64°	1,337	—	—	»	»	0,5266
61	12°	1,474	—	—	»	»	0,0041
62	1°	1,300	—	—	»	»	0,00082

TABLEAU II

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
N°	Températ.	$10^4[I_2]$	$[H_2SO_4]$	$[K_2SO_4]$	pH	$10^3\mu$	10^6v
63	100°C	4,688	0,005	—	2,3	54	33,10
64	»	0,365	»	0,0353	2,3	160	4,29
65	»	0,738	»	»	»	»	7,50
66	»	1,580	»	»	»	»	18,20
67	»	4,490	»	»	»	»	52,50
68	»	1,400	»	0,233	2,40	750	39,20
69	64°	1,740	»	0,0353	2,3	160	1,25
70	1°	2,800	»	0,0353	»	»	0,002
71	100°	0,95	0,05	—	1,3	190	3,0
72	»	1,66	»	—	1,3	»	5,95
73	»	2,575	»	—	»	»	8,00
74	»	3,802	»	—	»	»	11,49
75	»	5,26	»	—	»	»	14,50
76	64°	3,09	»	—	»	»	0,70
77	6°	2,77	»	—	»	»	0,00103
			$[CH_3COOH]$	$[CH_3COOK]$			
78	100°	0,167	0,05	0,05	4,52	60	11,6
79	64°	0,405	»	»	»	»	2,43
80	»	0,875	»	»	»	»	5,00
81	»	1,22	»	»	»	»	6,66
82	»	1,80	»	»	»	»	9,23
83	1°	1,10	»	»	»	»	0,0035
84	»	1,16	»	»	»	»	0,0040
85	6°	1,58	»	»	»	»	0,022
86	64°	0,915	»	+ $[K_2SO_4]$ = 0,0306	»	152	5,86
87	100°	1,0	—	—	3,12	25	8,30
88	64°	6,125	—	—	3,30	22	3,50
89	53°	5,25	—	—	3,30	20	1,20
90	35°	4,52	—	—	3,30	20	0,316
91	20°	4,14	—	—	3,30	»	0,0333
92	1°	5,67	—	—	3,40	17	0,00341
			[Urée]				
93	22°	1,613	11,52 %	—	6,0	25	17,5
94	»	3,250	»	—	»	25	36,0
95	»	1,50	20,31 %	—	6,20	»	67,0
96	»	3,475	»	—	»	»	155,0
97	»	1,285	29,64 %	—	»	»	96,65

	Températ.	Temps en heures	$10^4[I_2]$ restant en solution	$[H_2SO_4]$	$[K_2SO_4]$	pH	$10^3\mu$
98	35°C	0	8,800	0,005	0,0353	2,3	160 ± 3
—	»	5	7,415	»	»	»	»
—	»	9	6,640	»	»	»	»
—	»	15	5,740	»	»	»	»
—	»	21	4,500	»	»	»	»
—	»	24	4,310	»	»	»	»
—	»	31	3,154	»	»	»	»
—	»	40	2,550	»	»	»	»
—	»	49	1,810	»	»	»	»
99	20°	0	7,84	0,005	0,0353	2,3	160 ± 3
—	»	17	7,37	»	»	»	»
—	»	22	7,17	»	»	»	»
—	»	36	6,62	»	»	»	»
—	»	66	6,02	»	»	»	»
—	»	107	5,58	»	»	»	»
—	»	109	5,17	»	»	»	»
—	»	154	4,73	»	»	»	»
—	»	180	3,86	»	»	»	»
—	»	220	3,27	»	»	»	»

La figure 2 représente les mêmes variables pour d'autres pH et dans différents milieux : sulfurique, nitrique, acétique, etc... (Exp. 24 à 46.)

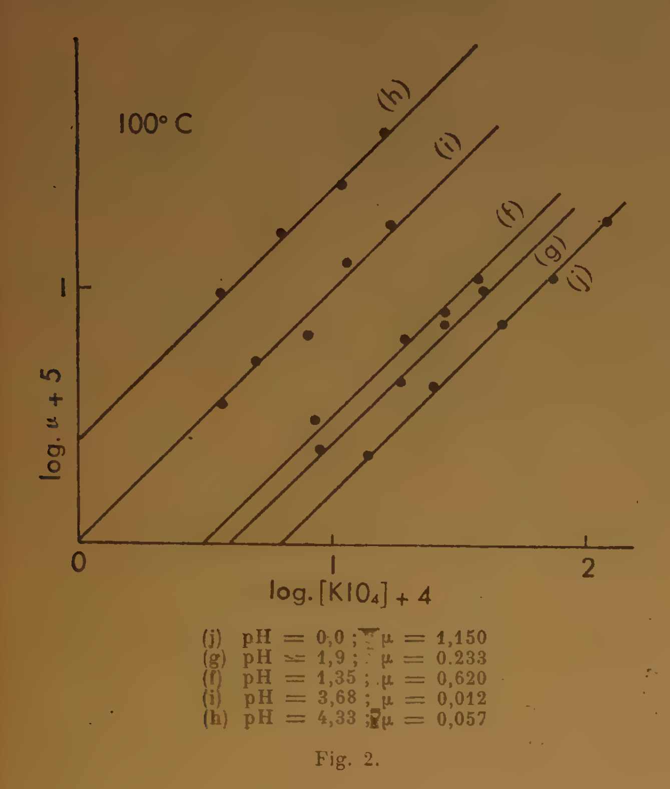


Fig. 2.

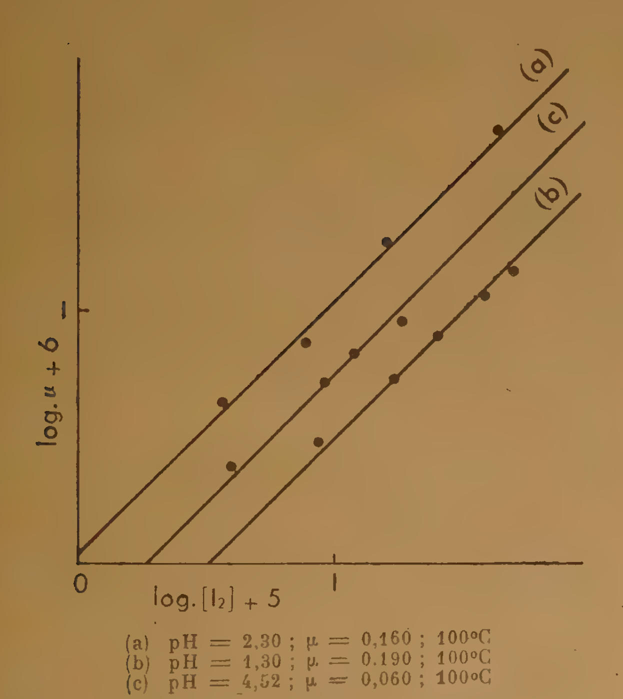


Fig. 3.

Dans la figure 3 on a tracé les logarithmes des vitesses de disparation *de l'iode* à 100° C et 64° C en fonction des logarithmes de la concentration. (Exp. 64-67 ; 71-75 ; 79 à 82).

Les points expérimentaux, représentant les log v en fonction des log c, s'alignent assez bien sur des droites ayant une pente égale à un. Ceci permet de conclure que la réaction est du premier ordre par rapport au periodate et à l'iode, pour des concentrations variant dans le rapport de 1 à 10 environ.

L'évolution de l'iode, en présence d'un excès de periodate, a été, en plus, suivie dans deux séries d'expériences, à 35° C et 20° C, par une méthode semi-continue, en plaçant à l'étuve électrique plu-

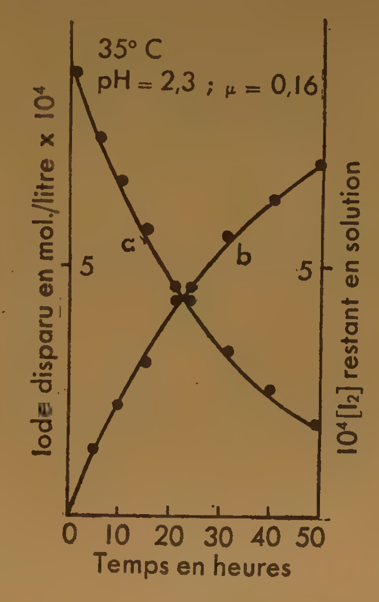


Fig. 4.

sieurs ampoules contenant des mélanges identiques et en les sortant une à une après un temps déterminé : (Séries d'expériences 97 et 98). Dans les figures 4 et 5, la courbe *c* donne la concentration de l'iode en solution et la courbe *b* la quantité q d'iode disparu en fonction du temps. Les tangentes à la courbe *c* en chaque point, indiquent donc les vitesses à la concentration correspondante. S'il existe un ordre constant par rapport à la concentration de l'iode, c'est-à-dire si $\frac{dq}{dt} = kc^m$, les logarithmes des vitesses doivent être proportionnels aux logarithmes des concentrations :

$$\log \frac{dq}{dt} = m \log c + \log k \qquad (3)$$

En substituant aux différentielles de petites variations finies de dq pour des intervalles de temps petits par rapport à la durée totale de l'expérience

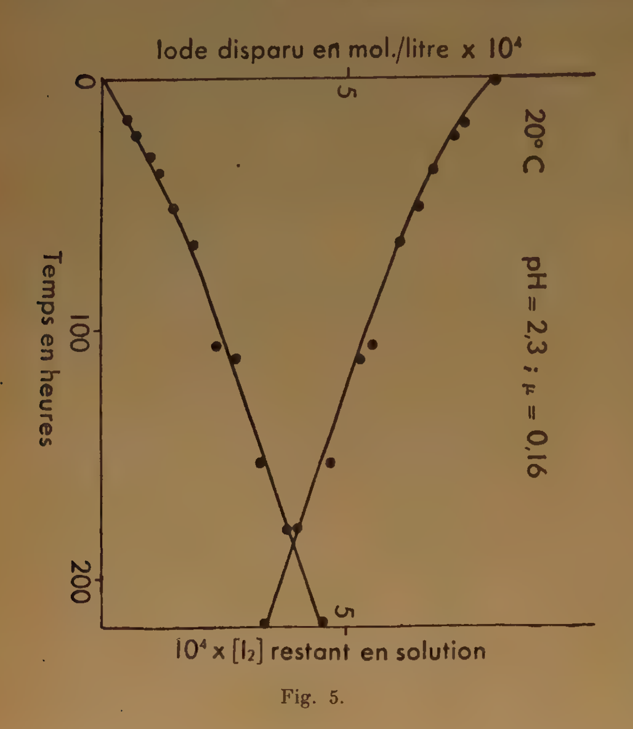
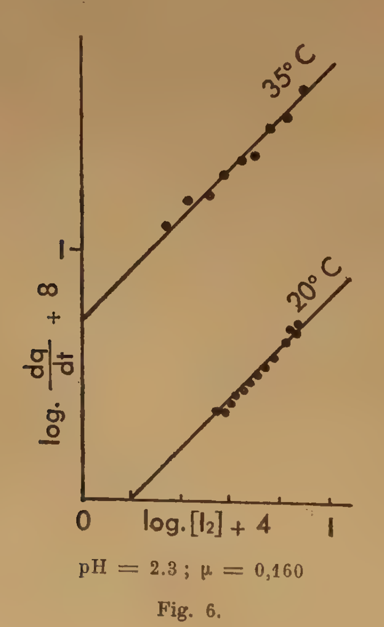


Fig. 5.

($dt_{35°}$ = 5 heures, $dt_{20°}$ = 20 heures), en relevant les concentrations moyennes correspondantes, et en traçant les log $\frac{dq}{dt}$ en fonction de log c (fig. 6) on



pH = 2.3 ; μ = 0,160

Fig. 6.

trouve encore un ordre égal à 1 par rapport à l'iode. *La vitesse augmente donc proportionnellement à la concentration des deux réactifs.*

Influence de la force ionique.

La figure 1, représentant les log v à 100° en fonction de log c dans les solutions du même pH, mais de force ionique différente, fait ressortir assez nettement l'influence de celle-ci sur la vitesse : *elle augmente quand la force ionique croît.*

En traçant (d'après la fig. 1) les valeurs de log v, par exemple, pour [KIO_4] = 10^{-3} M en fonction de la racine carrée de la force ionique (fig. 7) on s'aperçoit que les points représentatifs s'alignent sur une droite ayant une pente très voisine de 1.

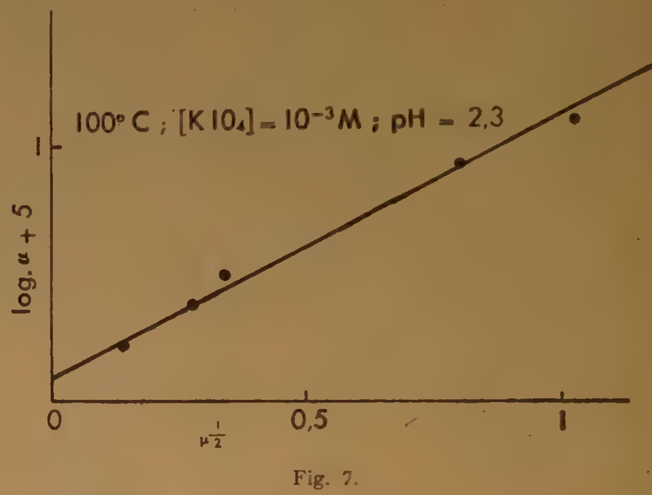


Fig. 7.

On constate, d'une façon générale, que la vitesse réactionnelle dans un milieu d'une force ionique μ, comprise entre 0,024 et 1,150, augmente quand la force ionique croît suivant l'équation suivante :

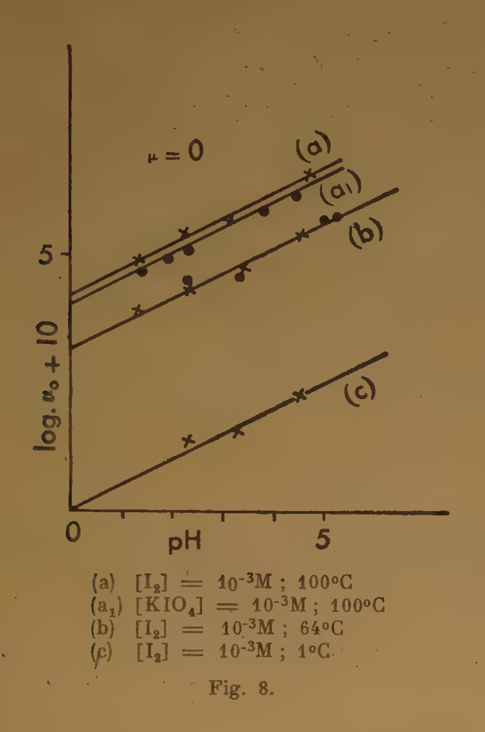
$$\log v = \log v_0 + \sim 1{,}0\ \mu^{\frac{1}{2}} \qquad (4)$$

où v_0 est la vitesse extrapolée pour μ = 0.

Influence du pH.

Les différents pH ont été réalisés par dissolution de l'iode et du periodate dans différents acides, de concentrations différentes. L'influence du pH sur la vitesse de la réaction paraissait d'abord assez confuse, Ainsi les expériences effectuées avec des solutions dont les [H^+] différaient de quelques puissances de dix (fig. 1 courbe a, fig. 2, courbe j) évoluaient avec des vitesses presque identiques. Si toutefois on tient compte de la force ionique, l'influence des ions H^+ se dégage assez nettement. Les

log v_0, c'est-à-dire les valeurs de log v extrapolées pour $\mu = 0$ (ou pour une valeur constante quelconque de μ), toutes choses égales d'ailleurs, portées en fonction du pH s'alignent sur une droite ayant une pente égale à 0,5 (fig. 8). *Les vitesses de disparition de l'iode et du periodate diminuent régulièrement quand la concentration des ions H^+ augmente.* Elles sont inversement proportionnelles à la racine carrée de $[H^+]$ pour des concentrations de cet ion comprises entre 10^{-5} et 1 M.



(a) $[I_2] = 10^{-3}$M ; 100°C
(a_1) $[KIO_4] = 10^{-3}$M ; 100°C
(b) $[I_2] = 10^{-3}$M ; 64°C
(c) $[I_2] = 10^{-3}$M ; 1°C

Fig. 8.

Influence des ions IO_3^-.

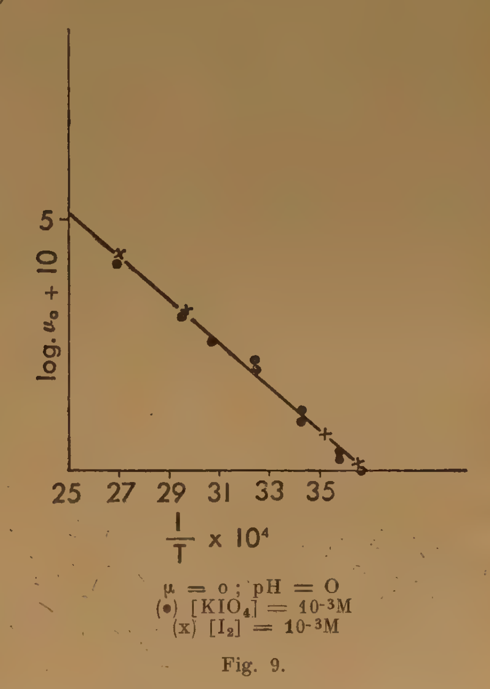
La présence des ions IO_3^- ne paraît pas exercer une influence spécifique sur la vitesse de la réaction(1). Ainsi, en opérant même en présence d'une grande quantité de ces ions (n° 32 à 37), aussi bien en milieu sulfurique que nitrique, on constate que la vitesse de la réaction varie dans les mêmes proportions qu'en présence d'un ion étranger quelconque, et que la vitesse est toujours proportionnelle à la concentration du réactif à concentration variable (courbe j, fig. 2).

Influence de la constante diélectrique du milieu.

La vitesse de la réaction (1) est inflencée aussi par la constante diélectrique du solvant. Pour étudier cette influence, sans toutefois employer d'autres solvants que l'eau, j'ai d'abord opéré dans des solutions de saccharose, qui abaisse fortement la constante diélectrique de l'eau. Mais le periodate de potassium était alors instantanément réduit en iodate, même à la température ordinaire, probablement à cause d'une rapide hydrolyse du saccharose et de la formation de composés réducteurs. J'ai donc finalement opéré avec des solutions d'urée, cette dernière *augmentant* la constante diélectrique de l'eau. Des analyses préalables ont montré que la concentration du periodate seul ou d'iode seul reste constante dans de telles solutions pendant plusieurs jours à la température ordinaire.

Les solutions employées contenaient 11 gr. 52, 20 gr. 31 et 29 gr. 64 d'urée par 100 cc. d'eau. Leurs constantes diélectriques sont à 22° C : $D_1 = 85{,}10$, $D_2 = 89{,}18$; $D_3 = 92{,}94$, celle de l'eau étant égale à cette température à D = 79,70 (WYMAN) [6].

Les pH de telles solutions était égal à ∼6. La vitesse est encore proportionnelle à la concentration de l'iode (les expériences ayant été réalisées en présence d'excès de periodate) et elle augmente quand la concentration d'urée croît, c'est-à-dire quand *la constante diélectrique du solvant augmente* (exp. n° 93 à 97).



$\mu = 0$; pH = 0
(•) $[KIO_4] = 10^{-3}$M
(x) $[I_2] = 10^{-3}$M

Fig. 9.

Influence de la température.

Les mesures de vitesse, à différentes températures, s'étendant de 274° K à 373° K ont conduit à la détermination de l'énergie d'activation. En traçant les log v_0 (pour $[KIO_4] = [I_2] = 10^{-3}$ M, pH = 0) en fonction de 1/T (fig. 9), on trouve E = 19.900

cal./mol-gramme. L'équation cinétique globale de la réaction entre le periodate et l'iode est donc :

$$-\frac{d\ IO_4^-}{dt} = -\frac{d\ I_2}{dt} = 1{,}37.10^7.\ 10^{\sqrt{\mu}}.\ A.\ [IO_4^-]\ [I_2]\ [H^+]^{-0{,}5}\ e^{-\frac{19900}{RT}} \text{ mole par litre par seconde} \quad (5)$$

A étant un facteur dépendant de la constante diélectrique du milieu. Il est égal à un en l'absence de corps modifiant notablement la constante diélectrique de l'eau.

Discussion des résultats.

L'ensemble des résultats expérimentaux montre que la vitesse de la réaction, dont l'équation stoechiométrique est :

$$5\ IO_4^- + I_2 + H_2O = 7\ IO_3^- + 2H^+ \quad (1)$$

est influencée par la force ionique et la constante diélectrique du milieu. Les théories modernes de la cinétique chimique en solution attribuent un sens bien précis au rôle de ces deux facteurs.

D'après Bronsted (7), Bjerrum (8), et Christiansen (9) l'équation générale exprimant l'influence de la force ionique sur la vitesse d'une réaction est :

$$\ln v = \ln v_0 + \frac{2.\ Z_A\ Z_B\ N^2\ \varepsilon^3\ (2\pi)^{\frac{1}{2}}}{(DRT)^{3/2}\ (1{,}000)^{\frac{1}{2}}}.\ \mu^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

(où Z_A et Z_B sont les valences des ions, N le nombre d'Avogadro, ε la charge élémentaire, D la constante diélectrique du milieu, R la constante des gaz, T la température absolue, μ la force ionique).

Pour les solutions aqueuses à 25° C cette équation se ramène à l'expression simple :

$$\log v = \log v_0 + \sim 1{,}02\ Z_A.\ Z_B.\ \mu^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

Nos résultats expérimentaux ont conduit à l'équation empirique (4)

$$\log v = \log v_0 + \sim 1{,}0\ \mu^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$
(à 100°)

Le produit $Z_A\ .\ Z_B$ est donc positif et égal à un ce qui conduit à admettre, que la vitesse globale est déterminée par la vitesse d'une réaction entre 2 ions tous deux de valence + 1 ou — 1.

Cette hypothèse se trouve corroborée par l'effet exercé par la constante diélectrique du milieu. D'après Scatchard (10), l'influence de la constante diélectrique doit se traduire par la relation suivante :

$$\frac{d\ \ln v_0}{d\,(1/D)} = -\frac{\varepsilon^2\ Z_A.\ Z_B}{k\ Tr} \quad (8)$$

(où k est la constante de Boltzmann et *r* la distance minimum séparant les deux espèces réagissantes). Il est évidemment assez risqué de faire des évaluations quantitatives d'après nos données expérimentales, le domaine des constantes diélectriques étudiées étant très réduit. Néanmoins il est permis de considérer le sens observé de la variation de la vitesse en fonction de cette constante. Le signe du quotient expérimental $\frac{d\ \log v_0}{d\,(1/D)}$ est négatif, c'est-à-dire que le produit $Z_A.Z_B$ est encore positif. La réaction, dont la vitesse détermine la cinétique observée, est donc une réaction entre deux *ions de même signe.*

Ces considérations conduisent à admettre, que l'iode ne réagit pas directement sur le periodate, mais plutôt, par l'intermédiaire des produits de son hydrolyse :

$$I_2 + H_2O \rightleftarrows I^- + IOH + H^+ \quad (9)$$

Les ions IO_4^- étant négatifs, la réaction lente responsable de la cinétique observée pourrait être la suivante :

$$IO_4^- + I^- \rightarrow IO_3^- + IO^- \quad (10)$$

déjà suggérée par Abel et Furth (11) dans le cas de l'oxydation de l'iodure par le periodate. Il est d'ailleurs probable qu'il se forme intermédiairement un complexe activé $(IO_4I)^{--}$ conformément aux idées de Bronsted (7) et le schéma suivant, qui ne fait intervenir que des chocs doubles, pourrait traduire le mécanisme de la réaction étudiée :

a) $I_2 + H_2O \rightleftarrows I^- + IOH + H^+$
b) $IO_4^- + I^- \rightarrow (IO_4I)^{--} \rightarrow IO_3^- + IO^-$
c) $IO^- + H^+ \rightleftarrows IOH$ (11)
d) $IO_4^- + IOH \rightarrow IO_3^- + IO_2H$
e) $IO_4^- + IO_2H \rightarrow 2\ IO_3^- + H^+$

D'après la réaction (11 b) les ions H^+ n'interviennent pas dans la formation de ce complexe. L'influence du pH, observée au cours des expériences, serait due à l'influence des ions H^+ sur l'hydrolyse de l'iode. D'ailleurs, la concentration des ions IO_4^- en dépend aussi, car en solution ils se trouvent en équilibre avec deux autres espèces (12) : l'ion hydraté $H_4IO_6^-$ et l'acide non dissocié, ces équilibres se déplaçant en fonction de l'acidité du milieu et de la température. L'application d'un calcul de l'état stationnaire au schéma (11) conduit à des expressions fort compliquées pour la valeur de $-\frac{d\ IO_4}{dt}$ et qui ne rendent pas compte d'une façon immédiate de l'exposant expérimental de H^+ dans l'équation (5),

le mécanisme complet de l'oxydation de l'iode par le periodate ne pourra pas, il me semble, être élucidé avant qu'on ait des données expérimentales concernant surtout la réaction de KIO_4 avec l'acide hypoiodeux.

Il a été intéressant de comparer nos résultats avec ceux de Abel et Furth (l.c.), qui ont étudié la cinétique de la réaction iodure-periodate :

$$IO_4^- + 2\,I^- + 2\,H^+ = IO_3^- + I_2 + H_2O \quad (12)$$

Ces auteurs ont opéré en milieu tampon acide acétique-acétate de potassium à 25° C. Ils ont trouvé, que la réaction est bimoléculaire et peut être représentée par une équation du type :

$$-\frac{d\ IO_4}{dt} = \frac{1\ dI_2}{2\ dt} = k\ [IO_4^-].\ [I^-] \quad (13)$$

La vitesse de cette réaction ne dépend pas du pH pour $3{,}6 < pH < 6$ et augmente avec la force ionique μ pour $0{,}005 < \mu < 0{,}4$. La constante k est égale à = 11,78 litre-mol.$^{-1}$ seconde à 25° C, dans une solution tampon, constituée par de l'acide acétique 0,1 M et de l'acétate de potassium 0,4 M ; $[H^+] = 6{,}75.10^{-7}$ (loc. cit., p. 320).

Si la cinétique de l'oxydation de l'iode par le periodate est déterminée par la vitesse de la réaction (11 b) et qu'il en soit de même pour la réaction (12), en calculant la concentration des ions I^- provenant d'une hydrolyse d'iode (dans une solution du même pH) et en introduisant cette valeur dans l'équation de Abel et Furth, nous devrions trouver une valeur de $-\frac{d\ IO_4^-}{dt}$, comparable à celle, observée dans nos expériences dans des conditions semblables.

Pour pouvoir calculer la concentration des ions I^- présents dans une solution saturée d'iode on peut admettre en première approximation que $[I^-] = [IOH]$ et

$$[I^-] = \sqrt{K\frac{[I_2]}{[H^+]}} \quad (14)$$

où K est la constante d'équilibre de la réaction d'hydrolyse (11 a). A 25° : $K = 3{,}10^{-13}$ [13] ; $[I_2] = 1{,}34.10^{-3}$ M [14] ; dans une solution saturée d'iode à $[H^+] = 6{,}75.10^{-7}$ M. la concentration des ions I^- serait : $[I^-] = 2{,}5.10^{-5}$ mol/litre. En introduisant cette valeur de $[I^-]$ dans l'équation (13) de Abel et Furth on trouve pour $[IO_4^-] =$ IM. : $-\frac{d\ IO_4^-}{dt} = 2{,}9.10^{-4}$ mol-gramme/litre par seconde.

D'après nos expériences sur la réduction du periodate par l'iode dans une solution saturée d'iode, dans les mêmes conditions de pH, de température et de force ionique : $-\frac{d\ IO_4^-}{dt} = 2{,}4\ .\ 10^{-4}$ mol-gramme/-litre par seconde.

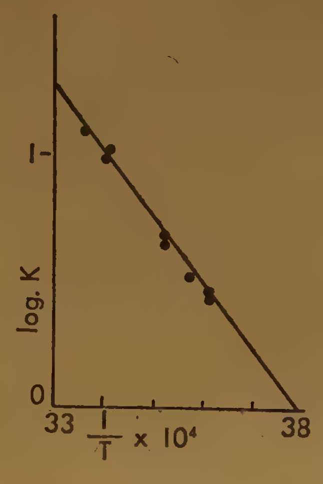


Fig. 10.

Pour voir si cet accord se vérifie aussi pour d'autres températures, j'ai étendu l'étude de Abel et Furth sur la cinétique du système iodure-periodate à d'autres températures que 25°. La méthode employée était celle des auteurs précités. Le tableau (3) résume les conditions expérimentales et les résultats obtenus. L'énergie d'activation E de cette réaction est égale à 12.000 cal/mol (fig. 10). L'équation cinétique de la réaction *iodure-periodate* est :

$$-\frac{d\ IO_4^-}{dt} = 2{,}1\ .\ 10^9\ .\ [IO_4^-]\ .\ [I^-]\ .\ e^{-\frac{12000}{RT}} \quad (15)$$

mole/litre par seconde dans une solution de force ionique $\mu = 0$.

Un calcul analogue à celui de la page (497) conduit aux valeurs suivantes de $-\frac{d\ IO_4^-}{dt}$: $1{,}5\ .\ 10^{-6}$ mol/litre par seconde à 0° et $1{,}6.10^{-3}$ à 50° pour $[IO_4^-] =$ I M et $\mu = 0$ (les constantes d'équilibre de l'hydrolyse d'iode étant : $K_{0°} = 9.10^{-15}$ [15] et $K_{50°} = 2{,}4.10^{-12}$ [16] ; la concentration d'iode dans une solution saturée étant : $[I_2]_{0°} = 6{,}3.10^{-4}$ M. [14] et $[I_2]_{50°} = 2{,}82.10^{-3}$ M.).

D'après nos expériences sur l'oxydation *de l'iode* par le periodate $-\frac{d\ IO_4^-}{dt}$ est égale à : $2{,}0.10^{-6}$ à 0° et $0{,}6.10^{-3}$ mol/litre par seconde à 50° dans les mêmes conditions de pH et de force ionique.

Cet accord entre les valeurs de $-\frac{d\,IO_4^-}{dt}$ à trois températures différentes serait encore une preuve de ce que la vitesse de l'oxydation de l'iode par le periodate est déterminée par la vitesse de la réaction (11 b), c'est-à-dire de la formation d'un ion complexe activé à partir des I^- et IO_4^-. Un bref calcul, d'après MOELVYN HUGUES [17], permet d'évaluer la distance minimum d'approche de deux ions formant le « complexe activé ». Cette distance critique est égale à la valeur de r de la relation suivante :

$$P_0 = e^{-Z_A Z_B \cdot \varepsilon^2 L/k\,Dr} \qquad (16)$$

(où Z_A et Z_B sont les valences des ions ; ε — la charge élémentaire ; D la constante diélectrique de l'eau, L une constante thermique de D égale à 0,000463, k la constante de BOLTZMANN). P_0 est un facteur de probabilité défini par

$$P_0 = \frac{A_0}{Z} \qquad (17)$$

où A_0 est le facteur de fréquence observé et Z le facteur standard, dont la valeur moyenne $\sim 2{,}77.10^{11}$ est donnée par la théorie des réactions des espèces non ionisées.

Avec $Z_A = Z_B = -1$ et $A_0 = 2{,}1.10^9$ on trouve r égal à $2 - 2{,}5.10^{-8}$ cm .

TABLEAU III

Temp.	temps en sec.	$10.^4[I^-]$	$10.^4\,[KIO_4]_0$	$10.^4\,[KIO_4]_t$	$10^4.K'$ $K' = \frac{1}{t}\ln\frac{[IO_4^-]_0}{[IO_4^-]_t}$	$K = \frac{K'}{[I^-]}$
	125	4.0	2,5	1,52	39,8	9,95
21°	120	4.0	2,5	1,52	41,3	10,3
»	420	3.8	2,5	0,54	36,5	9,6
»	395	3.8	2,5	0,54	38,8	10,2
»	275	4.0	2,5	1,52	18,1	4,5
10°	850	4.0	2,5	0,54	18,0	4,5
»	88	40.0	2,5	0,54	174,0	4,35
»	370	4.0	2,5	1,52	13,4	3,35
7°	1140	4.0	2,5	0,54	13,4	3,35
»	420	4.0	2,5	1,52	11,8	2,95
4°	140	40.0	2,5	0,54	109,3	2,76
»						
25°	(D'après ABEL et FURTH [11])					11,8

RÉSUMÉ

1° L'iode réagit avec le periodate de potassium en solution aqueuse en donnant lieu à la formation d'iodate d'après l'équation stoéchiométrique suivante :

$$5\,IO_4^- + I_2 = H_2O = 7\,IO_3^- + 2\,H^+$$

2° L'équation cinétique globale de cette réaction est :

$$-\frac{d\,IO_4}{dt} = -\frac{d\,I_2}{dt} = 1{,}37.10^7 .\ 10^{\sqrt{\mu}} .\ A.\ [IO_4^-]\,[I_2]\,[H^+]^{-0,5} .\ e^{-\frac{19900}{RT}} \text{ mol/litre par seconde.}$$

3° L'énergie d'activation de la réaction periodate-iodure, en milieu tampon acide acétique-acétate de potassium est égale à 12.000 cal/mol.

4° La distance d'approche minimum du « complexe activé » $(IO_4I)^{--}$ dont on présume la formation pendant cette dernière réaction serait égale à $2-2{,}5.10^{-8}$ cm.

Faculté des Sciences de Paris,

Laboratoire de Chimie C.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. PHILIPP. — *Pogg. Ann.*, **137**, 319 (1869).

(2) M. COTTIN, M. HAISSINSKY. — *C. R.*, **224**, 1636 (1947).

(3) P. SOUCHAY. — *Anal. Chim. Acta*, **2**, 17 (1948).

(4) E. MULLER, O. FRIEDBERGER. — *B. Ber.*, **35**, 2655 (1902).

(5) M. Letort. — *J. Chim. Phys.*, **34**, 206 (1937).
(6) Wyman. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 4116 (1933).
(7) J. N. Bronsted. — *Z. Physik. Chem.*, **102**, 169 (1922) ; **115**, 337 (1925).
(8) N. Bjerrum. — *Z. Physik. Chem.*, **108**, 82 (1924).
(9) J. A. Christiansen. — *Z. Phys. Chem.*, **113**, 35 (1924).
(10) G. Scatchard. — *Chem. Revs.*, **10**, 229 (1932).
(11) E. Abel et A. Furth. — *Z. Physik. Chem.*, **107**, 313 (1924).
(12) C. E. Crowthamel, A. M. Hayes, D. S. Martin. — *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 82 (1951).
13) N. C. Bray, Coundly. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **33**, 1485. (1911).
(14) P. Pascal. — *Traité de chimie minérale*, **1**, 662, Masson et Cie, Editeurs (1931).
((15) M. Liebhafsky. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 2088 (1931)
(16) E. Abel, K. Hilferding. — *Z. Phys. Chem.*, A, **172**, 353 (1935).
(17) E. A. Moelvyn Hugues. — *Proc. Roy. Soc.*, A, **155**, 308 (1936).

AU SUJET DES ÉCHANGES ISOTOPIQUES DANS LE SYSTÈME IODATE-PERIODATE-IODE

par MM. M. COTTIN, M. HAISSINSKY et Mme D. PESCHANSKI
(Institut du Radium, Paris)

Manuscrit reçu le 9-11-51

L'étude de la réaction $IO_4^- + I_2$, décrite par l'un de nous dans le mémoire précédent [1], a remis en question la signification d'une grande partie des résultats qui ont été obtenus antérieurement [2] par les deux premiers signataires de la présente note. D'après les expériences alors effectuées on avait, en effet, conclu qu'*en solution acide :*

1) l'iodate de potassium échange lentement avec I_2 ;

2) le periodate échange également avec ce dernier corps ;

3) l'échange entre IO_3^- et IO_4^- est très lent, mais catalysé par l'iode.

Le résultat (1) a été depuis confirmé et étudié en détail par MEYRS et KENNEDY [3] et par CONNICK et HUGUS [4]. Les conclusions (2) et (3) ont été implicitement subordonnées à la supposition, qui paraissait découler des données bibliographiques, selon lesquelles le periodate ne réagissait pas appréciablement avec l'iode dans les conditions choisies pour les expériences d'échange (température égale ou inférieure à 100°, solution acide). Or, les nouvelles expériences montrent [1] que les deux corps réagissent même à la température ordinaire suivant l'équation :

(1) $I_2 + 5IO_4^- + H_2O = 7IO_3^- + 2H^+$.

D'autre part, la vérification du procédé de séparation iodate/periodate qui avait été utilisé (précipitation du periodate de zinc *à l'ébullition*) a montré que l'échange induit pendant ces opérations est soumis à des fluctuations considérables, peu reproductibles, et peut dépasser 20 % de l'échange total.

Nous avons, par conséquent, repris les expériences d'échange en effectuant les séparations à la température ordinaire et en tenant compte de la vitesse de la réaction (I). Ces nouveaux essais, ayant seulement un caractère qualitatif, conduisent aux conclusions suivantes :

1) L'échange entre IO_4^- et I_2 dans HNO_3 0,5 N est lent, mais réel, sa vitesse étant comparable à celle qui a été mesurée pour le couple IO_3^-/I_2 [3].

2) Il varie avec l'acidité dans le même sens que la réaction chimique $IO_4^- + I_2$, en diminuant avec l'augmentation du pH.

3) Les énergies d'activation de ces deux processus ont des valeurs très voisines, ce qui semble indiquer une analogie, au moins partielle, entre les deux mécanismes impliqués.

4) L'échange IO_4^-/IO_3^- est extrêmement lent, les temps de demi-échange étant de l'ordre de 100 à 200 jours dans des conditions très favorables (98°, HNO_3 N).

5) Nous n'avons pas réexaminé le rôle catalytique dans le dernier échange de l'iode, dont l'action très probable résulte de l'existence des échanges binaires, IO_3^-/I_2 et IO_4^-/I_2, bien plus rapides.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Mme D. PESCHANSKY, *Journ. Chim. Phys.*, 48 (1951), 492.
(2) M. COTTIN et M. HAÏSSINSKY. — *C.R.*, 224 (1947), 1636.
(3) O. MEYRS et J. KENNEDY. — *J.A.C.S.*, 72 (1950), 89 ; voir aussi M. KAMEN, J. KENNEDY et O. MEYRS. — *Journ. Chim. Phys.*, 45 (1948), 57.
(4) R. CONNICK et Z. HUGUS. — *Brookhaven Conférence Rep. B.N.L.* C-8, 1948, p. 164.

ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE DE LA DISSOLUTION DU PHÉNANTHRÈNE DANS LES GAZ COMPRIMÉS (*)

par Stéphane ROBIN
Laboratoire de Physique-Enseignement
Faculté des Sciences de Paris
et Laboratoire des Hautes Pressions, Bellevue.

SOMMAIRE

Nous avons mesuré la solubilité du phénanthrène dans quelques gaz comprimés et montré que les résultats expérimentaux sont bien représentés par $\log_{10} m = A + B\rho$ à température T constante et $\log_{10} m = C + D/T$ à densité ρ constante (A et B = constantes ; m = masse de phénanthrène par cm^3 de gaz comprimé). Les résultats expérimentaux obtenus par d'autres auteurs et recalculés par nous peuvent être représentés en première approximation par des formules analogues. Un essai d'interprétation de ces formules montre que l'étude de la dissolution dans les gaz permet d'atteindre les constantes de forces intermoléculaires entre le solide et le gaz comprimé.

D'autre part, en vue de montrer la possibilité d'utilisation des gaz comprimés comme solvants pour les études d'absorption dans l'ultra-violet de SCHUMANN où l'on manque de solvants liquides transparents, nous avons effectué des essais préliminaires avec le phénanthrène, mais l'emploi des gaz comprimés comme solvants serait surtout importante pour l'obtention du spectre d'absorption de corps difficiles à vaporiser sans décomposition.

INTRODUCTION

Le pouvoir dissolvant des gaz comprimés est connu depuis 1880, mais il fut peu étudié d'une manière quantitative. D'autre part, la méthode spectrographique utilisée jusqu'à 16 atmosphères par G. RIBAUD ([99]) dans le cas du brome liquide ne semble pas avoir été utilisée par d'autres chercheurs. Cette méthode présente l'avantage d'opérer d'une manière statique (la mesure ne trouble pas l'équilibre de la solution et elle permet de mettre en évidence des quantités de matières dissoutes extrêmement faibles. Il nous a semblé intéressant, en choisissant un corps solide présentant en absorption des bandes intenses de chercher quelle pouvait être la loi de dissolution de ce corps dans quelques gaz comprimés ; l'étude d'un solvant dont on peut à volonté faire varier la densité, peut, en effet, présenter un intérêt théorique dans l'interprétation des phénomènes de dissolution.

(*) Ce second article fait partie d'une thèse présentée devant la Faculté des Sciences de Paris, le 17 mai 1951. La bibliographie sera donnée à la fin du prochain article. Le précédent article paru dans cette revue (**48** (1951), p. 415) était consacré à la description de l'appareillage.

CHAPITRE PREMIER

TRAVAUX ANTÉRIEURS

Avant de commencer l'exposé de notre travail personnel, il nous semble utile de donner un aperçu de ce qui a été fait sur la dissolution dans les gaz comprimés.

I. — *Premiers travaux.*

Le phénomène fut découvert, en 1879, par HANNAY et HOGGHART ([37]) ([38]) ([39]) à l'occasion d'études sur l'état de la matière au voisinage du point critique. Il fut observé à nouveau en 1889 par CAILLETET et COLLARDEAU ([11]) qui en donnèrent une explication erronée corrigée par VILLARD ([108]). D'autres observateurs constatèrent le phénomène de dissolution dans les gaz à l'occasion de diverses mesures, notamment celles relatives à l'influence des corps dissous sur le point critique (PICTET ([92]), M. CENTNESZWER ([12]) de la conductibilité des solutions (FRANKLIN et KRAUS ([29]) ou de la variation de volume des gaz par mélange (BRAUN ([6]).

2) *Mesures quantitatives.*

Cependant, tous ces résultats sont qualitatifs et ceux qui les annoncent ne semblent généralement pas avoir connaissance de l'augmentation de la tension de vapeur due à la pression exercée par le gaz. Cette action a été calculée en 1881 par POYNTING ([96]). Les mesures quantitatives ne commencèrent que vers 1912 ; SANDER ([102]), étudiant la solubilité de CO^2 dans l'éther jusqu'à 140 atmosphères, examine la composition de la phase gazeuse. POLLITZER et

Strebel ([94]) étudient l'influence de l'air, N^2, H^2, CO^2 sur les vapeurs saturantes de H^2O et CO^2, jusqu'à 200 atmosphères. D'autres recherches ont un but industriel direct relatif à la fabrication de l'ammoniac ; tels sont les travaux de Larson et Black ([61]) sur la concentration de NH^3 liquide dans un mélange de N^2 et H^2 comprimés jusqu'à 1.000 atmosphères, de Bartlett ([2]) sur la concentration de l'eau dans N^2, H^2 et un mélange de ces gaz comprimés jusqu'à 1.000 atmosphères (l'eau étant une impureté dans la synthèse de NH^3). La dissolution de l'eau fut étudiée ensuite dans CO^2 jusqu'à 700 atmosphères par Wiebe et Gaddy ([114]), ([113]) et dans N^2 jusqu'à 300 atmosphères par Saddington et Krase ([101]). Le système benzène-azote a fait l'objet de plusieurs études : Lewis et Lucke ([63]) jusqu'à 98 atmosphères, Miller et Dodge ([83]) jusqu'à 300 atmosphères, puis Krichevsky et Gamburg ([52]) jusqu'à 1.100 atmosphères ; la concordance des résultats n'est pas toujours parfaite ([83]). La concentration de CS^2 dans CO^2, N^2, H^2 jusqu'à 90 atmosphères a été mesurée par Euken et Bresler ([22]). Braune et Strassman ([7]), dans leurs recherches sur la solubilité l'iode dans CO^2 gazeux jusqu'à 50 atmosphères semblent être seuls à avoir étudié la dissolution d'un solide stable dans un gaz et cherché à relier cette solubilité à celle du solide dans le gaz liquéfié. Quelques travaux sur la dissociation d'un solide complexe sous la pression d'un gaz étranger sont à rapprocher de la dissolution d'un solide dans un gaz. Tels sont ceux de Mac Haffie ([68]) sur (SO^4Na^2, 10 H^2O + x SO^4Na^2) sous une pression d'air, et ceux de Field ([25]), Perkins ([91]), Lurie et Gillespie ([67]) sur ($BaCl^2$, 8 NH^3 + x $BaCl^2$) sous des pressions de différents gaz (He, A, N^2, H^2) ne dépassant pas 150 atmosphères. Citons enfin les travaux récents de Krichevsky et Korolewa ([55]) sur les systèmes méthanol-N^2, H^2, CH^4 et CO^2 jusqu'à 700 atmosphères ; de Bolshakov et Lebedeva ([5]) sur la concentration de NH^3 dans un mélange de méthane et d'azote comprimés jusqu'à 600 atmosphères sur NH^3 liquide ; de Diepen et Scheffer sur la solubilité du naphtalène ([19]) et de l'eau ([20]) dans l'éthylène supercritique ; de Ipatev, Teodorovitch, Brestkine, Artemovitch ([46]) sur le système C^6H^6-H^2 comprimé jusqu'à 3.000 atmosphères. Nous aurons l'occasion de comparer nos résultats à ceux obtenus par plusieurs de ces auteurs.

3) *Méthodes de mesures.*

Presque toutes les mesures citées ci-dessus ont été faites par une méthode dynamique : le gaz comprimé est saturé de solide ou de liquide dans des tubes placés dans un thermostat dont la température est maintenue constante. Il est ensuite conduit par connaître la quantité de corps dissous dans ce volume des tubes dont la température est supérieure à celle du thermostat (pour que le corps dissous ne se dépose pas) jusqu'à un robinet de détente. Ramené à la pression atmosphérique, mais maintenu à une température telle que le corps dissous soit totalement vaporisé, le mélange passe dans une série de tubes où le corps dissous est condensé ou retenu par un composé chimique ; le gaz est ensuite dirigé vers un gazomètre où l'on mesure son volume. Pour de gaz, il suffit de peser les tubes dans lesquels il a été retenu ou de faire l'analyse quantitative de leur contenu. Rarement les chercheurs s'écartent beaucoup de ce procédé ; quelques-uns cependant ([25]) ([91]) ([67]) opèrent avec une méthode statique en prélevant un échantillon de la phase gazeuse au moyen d'une petite bombe et d'un système de robinets ; Euken et Bresler ([22]) analysent leurs gaz détendus à l'aide d'un interféromètre préalablement étalonné avec des mélanges gazeux de composition connue.

4) *Explications théoriques.*

Au point de vue théorique, beaucoup de chercheurs se contentent d'expliquer qualitativement leurs résultats ([114]) ([113]) ([83]) ([51]) ; il ne semble pas exister de bonne équation permettant de prévoir la quantité de vapeur contenue dans un gaz comprimé sur un solide ou un liquide. L'équation de Poynting s'est révélée dès le début insuffisante, même à basse pression (elle ne tient pas compte de la nature du gaz compresseur, la pression étant supposée exercée par un piston). La loi de Dalton, même modifiée par Gibbs et la règle de Lewis et Randall, même modifiée par Gillespie ([35]) sont vite en défaut lorsque la pression s'élève ([101]) ([67]) ([5]). Les équations dérivées de l'équation d'état des gaz de Van der Waals ([91]) ne peuvent pas être rigoureuses pour des pressions dépassant quelques centaines d'atmosphères. Van Laar ([105]) propose une équation d'état complexe pour le mélange de gaz en équilibre avec une phase condensée ; cette équation compliquée, lui permet d'expliquer les résultats de Bartlett ([2]), mais elle ne semble pas avoir été appliquée dans d'autres cas. Krichesvky et Hasanowa ([52]) proposent aussi une équation qui serait en bon accord avec l'expérience dans le cas des solutions d'eau dans l'air, H^2, N^2, CO^2 ([52]) de NH^3 dans H^2 et N^2 et de méthanol dans N^2, H^2, CO^2 et CH^4 ([55]), mais cette équation ne peut s'appliquer qu'à un corps dissous possédant un moment dipolaire.

CHAPITRE II

NOS MESURES SUR LA DISSOLUTION DANS LES GAZ COMPRIMÉS

I. — Quelques corps solubles (dans l'azote comprimé a 17°C, jusqu'a 1.000 atmosphères).

Nous n'avons examiné qu'un nombre très limité de corps. Les huiles, et en particulier celle de pompe à vide à palettes et l'huile de silicone des pompes à diffusion (à très faible tension de vapeur) se dissolvent suffisamment bien dans l'azote comprimé pour occasionner une absorption particulièrement importante au-dessous de 2.200 Å. L'anthracène, le phénanthrène, le camphre présentent des spectres caractéristiques, avec des bandes d'absorption dans l'ultra-violet moyen.

L'iodure de potassium n'entraîne aucune absorption notable. Ce corps est pourtant très absorbant en solution dans cette région spectrale ; il est probable qu'il ne se dissout pas dans l'azote, solvant non polaire. Nous avons également tenté de dissoudre Na dans H^2, ce qui semblait peut-être possible d'après les idées de Hannay et Hogghart (38), mais à 17°C, nous ne sommes pas parvenus à obtenir les raies d'absorption de Na dans H^2 ni dans N^2.

2) *Phénanthrène et gaz solvants.*

Nous avons choisi le phénanthrène comme corps dissous car il présente de belles bandes d'absorption dans l'ultra-violet moyen notamment vers 2.450 Å et vers 2.850 Å. D'autre part, sa tension de vapeur semble assez faible pour le solide (*). Nous en avons utilisé plusieurs échantillons dont l'un nous a été aimablement donné par le Laboratoire de Chimie Organique du Collège de France (**).

L'azote nous a été fourni pur et sec par la Société « Air Liquide »; l'analyse faite par le laboratoire de cette société prouvait que ce gaz renfermait moins de 0,1 % et quelquefois moins de 0,01 % d'oxygène et très peu d'argon. Nous avons vérifié qu'à 17°C, une épaisseur de 42 cm de ce gaz comprimé à 1.000 atmosphères présente une densité optique inférieure à 0,11 pour une longueur d'onde voisine de $\lambda = 2.450$ Å. Une épaisseur d'environ 5 cm de ce gaz peut donc être considérée comme non absorbante aux erreurs d'expérience près ; une correction ne s'impose que pour les épaisseurs supérieures à 10 cm.

L'argon fourni par la même société sous le nom d'« Argon S_1 » renferme moins de 0,01 % d'oxygène et 1 % d'azote. Comprimé à 1.000 atmosphères et sous 45 cm d'épaisseur, il présente une densité optique inférieure à 0,10 pour $\lambda = 2.450$ Å.

L'hydrogène est du type commercial ordinaire fourni par la Société « Oxhydrique Française » ; nous nous sommes contentés de vérifier qu'il n'absorbait pas à 1.000 atmosphères sous 5 cm d'épaisseur dans la région spectrale utilisée pour faire nos mesures (λ # 2.850 Å).

3) *Méthode de mesure.*

Elle est basée sur la loi de Beer qui suppose la densité optique de la solution d'un corps dissous dans un solvant transparent, proportionnelle à la concentration de ce corps dissous (l'épaisseur restant constante). Cette loi n'est pas valable pour de fortes concentrations, mais elle est incontestable pour des concentrations aussi faibles que celles de nos solutions gazeuses.

Nos mesures ont été faites sur deux bandes aux environs de 2.450 et 2.850 Å pour lesquelles nous avons vérifié à l'aide d'un spectrographe moyen Hilger dont la dispersion est d'environ 7 Å/mm vers 2.450 Å et 15 Å/mm vers 2.850 Å que les bandes correspondantes pour le spectre de la vapeur du phénanthrène dans le vide n'étaient pas résolubles en raies. Dans le cas d'une bande résoluble, mais non résolue, on sait en effet (88) (75) que les lois de Lambert et de Beer ne s'appliquent pas à cause des régions de transparence entre les raies. D'ailleurs si, ce qui est peu probable, ces bandes étaient résolubles en raies de largeur égale à une fraction d'angström suffisamment petite pour que nous ne puissions pas la mettre en évidence, l'élargissement sous l'effet de la pression, rendrait vite la bande non résoluble.

Cependant, l'étude des solutions saturées ne donne pas directement la courbe de dissolution ; il faut tenir compte de l'effet spécifique de la pression sur le coefficient d'extinction du phénanthrène. Cet effet doit être mesuré par l'étude de solutions non saturées renfermant une quantité constante de phénanthrène, totalement dissoute à 200 atmosphères par exemple et dans lesquelles on fait varier la pression par introduction de gaz comprimé pur.

A une même température, la courbe de dissolution sera obtenue à un facteur constant près, en faisant pour chaque pression le rapport des densités optiques

(*) Nous n'avons pas trouvé de valeur exacte dans la littérature pour une température inférieure à 98°C. Mais, par extrapolation des mesures de Mortimer et Murphy (84), elle doit être de l'ordre de 0,5 mm de mercure à 100° C alors que celle du naphtalène par exemple est voisine de 20 mm à la même température.

(**) Que Monsieur le Professeur Dufraisse veuille bien trouver ici l'expression de toute notre gratitude.

de la solution saturée et de la solution non saturée pour les maxima d'absorption d'une même bande.

4) *Solutions saturées.*

Pour introduire le phénanthrène dans la bombe, nous le déposions par fusion sur la face interne d'un tube de verre ouvert aux deux extrémités dont le diamètre extérieur était un peu inférieur au diamètre intérieur de la bombe. Avant de commencer l'expérience, la bombe était débarrassée de l'oxygène qu'elle était susceptible de renfermer par deux ou trois remplissages successifs d'azote à 100 atmosphères.

Lorsque la fraction molaire de phénanthrène dans la phase gazeuse croît avec la température et la pression, la saturation à la pression maximum peut être effectuée par un chauffage momentané de la bombe à une température supérieure à celle de la mesure. En travaillant ensuite toujours en décompression, la solution reste saturée. La comparaison des spectres pris à des intervalles de temps variables permettra de se rendre compte que la saturation était bien atteinte à la pression maximum ou que l'équilibre était atteint aux pressions inférieures. Nos résultats montreront que cette manière de procéder est applicable dans le cas de l'azote et de l'argon, pour toutes les pressions supérieures à 150 atm. (fig. 19), c'est-à-dire sur tout l'intervalle de pressions pour lequel nous avons tracé les courbes de dissolution dans N^2. Pour les pressions inférieures à 150 atm., la méthode de décompression pour maintenir le gaz à l'état de saturation ne se justifie plus toujours puisque la fraction molaire y passe par un minimum. Mais l'identité de plusieurs spectres pris à l'équilibre à des intervalles de temps suffisants permet encore de se rendre compte si la saturation est complète.

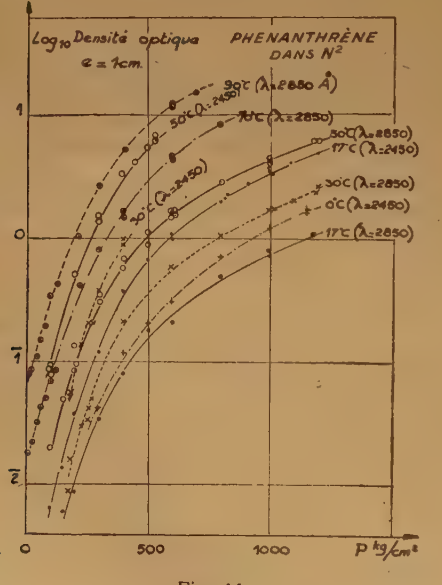


Fig. 11.

Nous avons effectué ces mesures en employant plusieurs épaisseurs de gaz comprimé avec différentes bombes (environ 2 mm. 6 mm. 50 mm et 420 mm). Malgré ces grandes différences d'épaisseur, nous avons dû utiliser deux bandes d'absorption aux environs de 2.450 et de 2.850 Å, le rapport des densités optiques des maxima de ces deux bandes était voisin de 5. Cela, afin d'éviter l'emploi de bombes très longues ou destinées aux épaisseurs de gaz très faibles, pour lesquelles on rencontre des difficultés de réalisation. Au-dessus de 70°C, il aurait fallu pour couvrir tout l'intervalle de pression, de 1 à 1.200 atmosphères utiliser une troisième bande d'absorption plus proche du visible. Les résultats expérimentaux obtenus avec N^2, rapportés à une épaisseur de 1 cm, de solution sont représentés fig. 11 ; nous avons porté en abscisses la pression et en ordonnées le logarithme de la densité optique afin de grouper toutes les courbes sur une même figure. La figure 12 représente les résultats expérimentaux obtenus avec l'argon à 17° C et l'hydrogène à 50° C.

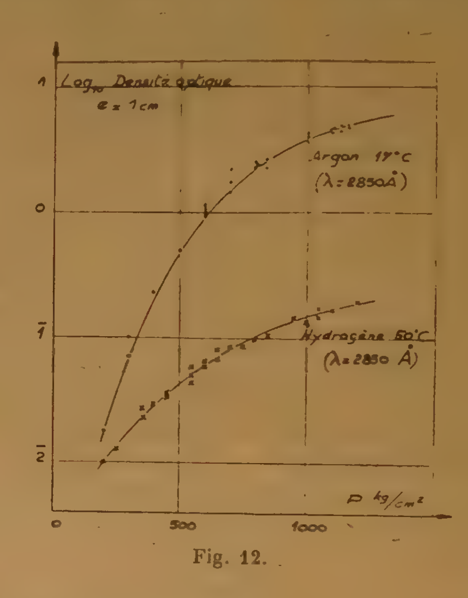


Fig. 12.

5) *Solutions non saturées.*

a) *Ordre de grandeur de la concentration de nos solutions gazeuses.*

Pour réaliser les solutions non saturées, il était indispensable de savoir quel était l'ordre de grandeur de la quantité de phénanthrène à introduire dans la bombe pour être sûr qu'elle soit totalement dissoute à 200 atm. par exemple. Nous avons procédé par comparaison avec des solutions titrées de phénan-

thrène dans le cyclohexane. Si l'on admet en première approximation que l'absorption du phénanthrène est indépendante du solvant, on trouve que l'azote comprimé à 600 kg/cm² et saturé de phénanthrène en renferme environ 10^{-6} g/cm³ (cette valeur ne peut être considérée que comme un ordre de grandeur car il y a probablement un effet de la nature du solvant sur l'intensité et la position des bandes d'absorption du phénanthrène).

b) *Introduction dans la bombe de petites quantités de phénanthrène de l'ordre de 10^{-6} gramme.*

Nous avons essayé plusieurs méthodes : celle qui nous a donné les meilleurs résultats est la suivante : la tension de vapeur de l'éther de pétrole à la température ordinaire étant beaucoup plus grande que celle du phénanthrène, nous avons pensé à procéder par évaporation de solutions titrées dans ce solvant. Nous avons d'abord vérifié que notre éther de pétrole ne contenait aucune impureté susceptible de se dissoudre dans le gaz. Pour cela, nous en avons fait évaporer plusieurs grammes sur la face interne d'un tube de verre ouvert aux deux extrémités et de diamètre extérieur légèrement plus faible que le diamètre intérieur de la bombe. Le tube étant placé dans celle-ci, nous avons vérifié que l'azote comprimé était aussi transparent à 1.000 atmosphères qu'à 1 atmosphère sous 4 cm d'épaisseur. Nous avons alors préparé des solutions titrées à 1/10.000ᵉ et 1/50.000ᵉ en poids de phénanthrène dans l'éther de pétrole et, en faisant évaporer des quantités connues de ces solutions sur la face interne de notre tube de verre, il était possible de répartir sur une grande surface nos très petites quantités de phénanthrène.

c) *Mode opératoire.*

La bombe étant étuvée et n'ayant qu'une de ses extrémités ouverte, on prépare le tube portant la quantité désirée de phénanthrène. Dès que l'éther de pétrole est évaporé, on l'introduit dans la bombe et l'on chasse l'air et les dernières traces de vapeur par un léger courant d'azote de quelques secondes. On ferme alors la bombe et on la met en place pour les mesures.

Pour que la quantité totale de phénanthrène introduite dans la bombe reste constante, il faut opérer de telle sorte que le gaz introduit dans celle-ci n'en sorte jamais pendant toute la durée des mesures ; cela nécessite évidemment une étanchéité absolue et une suite d'opérations convenable. La comparaison de différents spectres pris à des intervalles de temps variables permet de se rendre compte que la dissolution est complète et que les équilibres sont atteints. Notons que le phénanthrène, complètement dissous ne peut se déposer nulle part et que, s'il en diffusait une faible quantité dans le tuyau, il serait ramené dans la bombe à chaque nouvelle arrivée de gaz pur. Nous avons ainsi étudié une quinzaine de solutions non saturées à 0,17 et 50°C, sous des épaisseurs d'environ 5 et 40 cm et avec des concentrations diverses variant dans un rapport de 1 à 10. Toutes ces mesures nous ont donné des courbes superposables à un facteur constant près, en portant la densité optique de la solution en fonction de la pression. Ces courbes sont représentées figure 13. La courbe I

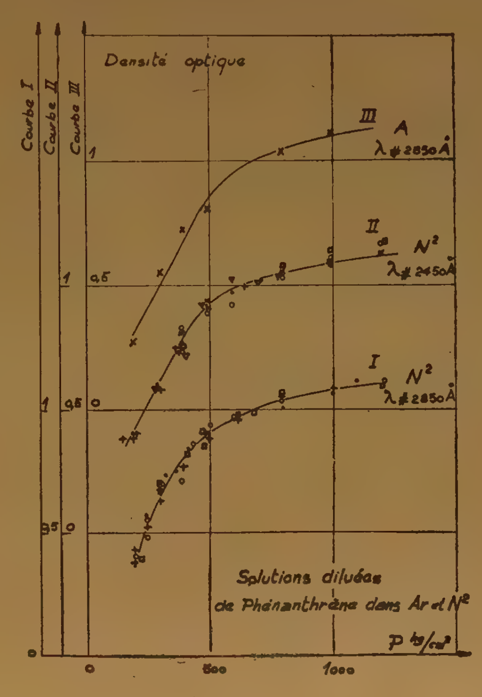


Fig. 13.

représente les résultats expérimentaux pour λ # 2.850 Å, la courbe 2 pour λ # 2.450 Å et la courbe 3 est relative à l'argon pour λ # 2.850 Å.

d) *Effet de la température sur les solutions non saturées.*

Pour que la variation de la température d'une même solution ne s'accompagne d'aucune sortie de gaz hors de la bombe, celle-ci était fermée par un robinet auquel elle était reliée par un court tuyau de 1 mm de diamètre intérieur. Nous n'avons pas pu mettre en évidence un effet de la température sur ces solutions non saturées : les points s'alignent tous sur les courbes de la fig. 13 dans les mêmes limites d'erreur quelle que soit la température entre 0 et 50 C.

6) *Nouvelles évaluation de la concentration de nos solutions saturées.*

L'introduction dans notre bombe de quantités connues de phénanthrène nous a permis d'évaluer directement l'ordre de grandeur des quantités de phénanthrène dissous dans 1 cm³ d'azote comprimé. Cette évaluation semble confirmer la valeur déjà admise de 10^{-6} g/cm³ d'azote comprimé à 600 atm. à 17°C (le nombre ainsi obtenu n'est pas non plus un nombre précis, mais seulement un ordre de grandeur, car lors de l'introduction dans la bombe de notre phénanthrène étalé sur une grande surface, il a pu y avoir quelques pertes par évaporation).

7) *Courbes de dissolution.*

Comme nous l'avons déjà dit, notre procédé de mesure suppose que la densité optique des solutions pour le maximum des bandes d'absorption est proportionnelle à leur concentration en phénanthrène. Pour avoir les courbes de dissolution à un facteur constant près, il suffit de faire pour chaque pression le rapport des densités optiques de la solution saturée et de la solution non saturée. Nos mesures ont été faites pour deux bandes d'absorption (λ # 2.450 et λ # 2.850 Å). Nous avons fait séparément les calculs relatifs à ces deux bandes en choisissant les constantes de telle sorte que, à 17°C et 600 atm., les nombres obtenus soient voisins de 10^{-6}, cela, afin de pouvoir considérer la constante de proportionnalité comme voisine de 1. Les résultats (*) sont représentés par la figure 14, donnant $\log_{10}$m pour différentes températures et pressions.

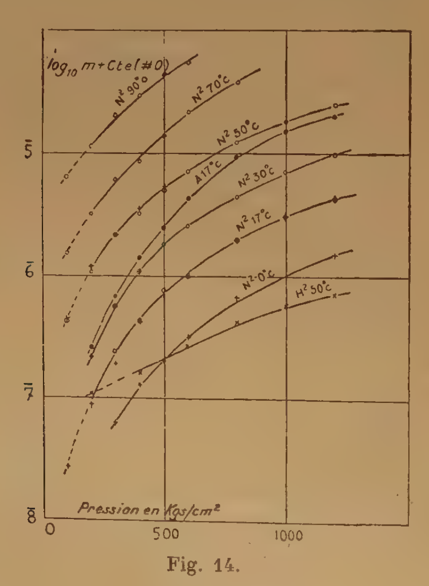


Fig. 14.

○ N² (λ # 2850 Å)
\+ N² (λ # 2450 Å)
● A (λ # 2850 Å)
× H² (λ # 2850 Å)

Les densités en amagats (ou densités relatives) de l'azote, de l'argon et de l'hydrogène aux températures et pressions correspondant à celles de nos mesures ont été calculées par interpolation graphique d'après les travaux de Wouters ([116]), de Michels et de ses collaborateurs ([81]) ([78]). (On appelle densité relative d'un gaz comprimé, la densité exprimée en choisissant comme unité la densité du gaz à 0°C sous 76 cm de mercure).

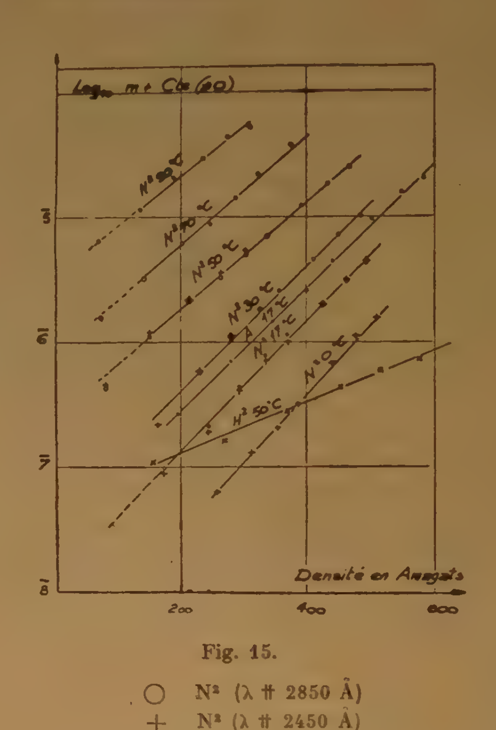


Fig. 15.

○ N² (λ # 2850 Å)
\+ N² (λ # 2450 Å)
● Ar (λ # 2850 Å)
× H² (λ # 2850 Å)

La figure 15 représente pour l'ensemble de nos résultats $\log_{10}$ m en fonction de la densité en amagats du gaz solvant. La figure 16 représente de même $\log_{10}$ m en fonction de la masse spécifique du gaz solvant. La concordance des points obtenus avec λ # 2.450 Å et λ # 2.850 Å différenciés sur ces courbes est assez bonne. Ces deux séries de courbes donnent $\log_{10}$m à une constante près ; cette constante, certainement petite, serait nulle si notre évaluation à 10^{-6} g par cm³ de la masse de phénanthrène dissous dans N² à 600 kg/cm² et 17°C était exacte. Les

(*) Nous n'avons pas étudié de solution non saturée dans H² ; nous avons supposé que la courbe de solution non saturée est la même pour H² que pour N² et A (fig. 13).

constantes relatives à l'azote a diverses températures sont identiques, mais celles relatives à l'argon et à l'hydrogène peuvent en différer légèrement, car il n'a pas été possible de comparer directement l'absorption due à une même masse de phénanthrène en solution dans ces différents gaz.

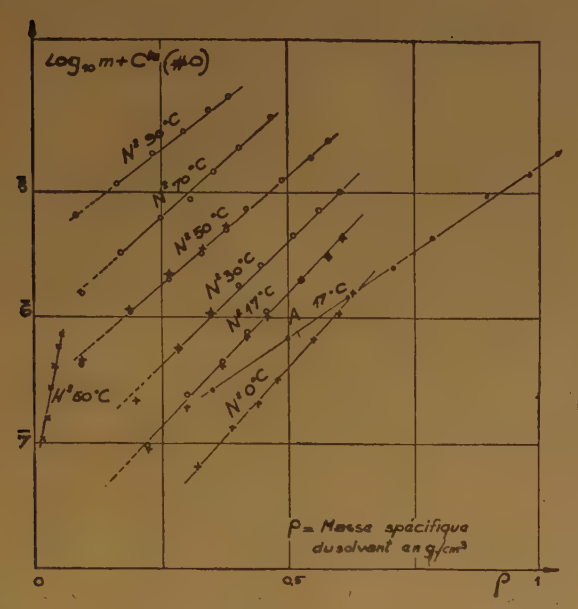


Fig. 16.

○ N² (λ # 2850 Å)
+ N² (λ # 2450 Å)
● Ar (λ # 2850 Å)
× H² (γ # 2850 Å)

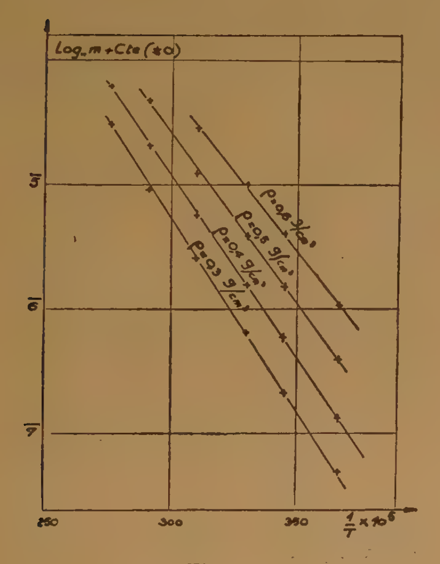


Fig. 17.

La présentation adoptée figures 15 et 16 a l'avantage de conduire à des variations linéaires.

8) *Variation de $\log_{10} m$ avec T.*

La figure 17 représente $\log_{10} m$ en fonction de I/T dans le cas de l'azote, à masse spécifique constante. Les valeurs de $\log_{10} m$ ont été prises sur les courbes de la figure 16. On constate que là encore, nos résultats sont bien représentés par des courbes linéaires.

9) *Précision de ces mesures.*

a) *Mesure de l'épaisseur des solutions étudiées.*

D'après la conception même de nos bombes (fig. 4), pour atteindre les fenêtres par le trou axial de l'embase, on est obligé d'utiliser deux cales. La distance des extrémités de ces cales correspond à la somme de la longueur des cales, de l'épaisseur des fenêtres et de l'épaisseur de gaz. Nous avons effectué la mesure de cette distance, la bombe étant sous pression pour être sûr que les fenêtres étaient bien en place sur les embases, au moyen d'un pied à coulisse de 50 cm de longueur donnant le 1/50ᵉ de mm. La longueur des cales et l'épaisseur des fenêtres étaient mesurées avec un palmer au 1/100ᵉ de mm. L'erreur absolue sur une telle mesure est de 6/100ᵉ de mm. Cela fait 3 % d'erreur dans le cas d'une épaisseur de gaz de 2 mm et moins de 0,6 % pour les épaisseurs supérieures à 10 mm.

b) *Autres causes d'erreur.*

Les pertes par réflexion (déjà envisagées) ne sont à considérer que dans le cas des faibles épaisseurs (2 mm) et peuvent être corrigées. L'absorption par le solvant, n'intervient que pour les fortes épaisseurs (420 mm) et il est aussi facile d'en tenir compte. L'étalonnage des grilles fait avec une grande précision ne doit pas entraîner d'erreur appréciable. La stabilisation de la source était assurée à la main à l'aide de rhéostats ; l'erreur qui doit en provenir et confirmée par les mesures photométriques est de 1 à 2 %. L'erreur sur la mesure des températures n'excédait certainement pas ± 1°C dans le cas le plus défavorable des mesures à 70°C et 90°C. Quant à la mesure des pressions, elle peut entraîner une erreur de ± 10 kg/cm² aux environs de 1.000 kg/cm².

Ces causes d'erreur interviennent d'une manière différente dans l'étude de nos solutions saturées et de nos solutions non saturées. C'est ainsi que pour les secondes, l'épaisseur n'intervient pas et qu'une variation de température de quelques degrés n'entraîne aucune erreur appréciable.

En réunissant toutes ces causes d'erreur, il semble cependant que l'erreur totale n'excède pas ± 9 %

dans le cas des mesures sous faibles épaisseurs (2 mm) et ± 5 % dans les autres cas. La dispersion de nos mesures expérimentales sauf pour quelques points correspond à peu près à ces écarts ; nous avons toujours tracé des courbes moyennes, éliminant quelques points qui se trouvaient trop loin de l'ensemble.

10) *Essai de dissolution du phénanthrène dans l'azote et l'argon liquéfiés.*

Comparer la dissolution d'un même corps dissous dans un même solvant à l'état de gaz comprimé et à l'état liquide, pourrait présenter un gros intérêt dans l'interprétation de ce phénomène. Cette comparaison a été tentée indirectement par BRAUNE et STRASSMANN (7) dans le cas de l'iode dans CO^2. Nous avons espéré pouvoir faire une comparaison directe par notre méthode spectrographique, dans le cas du phénanthrène dans l'azote et l'argon. C'est dans ce but que nous avons essayé de dissoudre du phénanthrène dans l'azote et l'argon liquéfiés.

Le phénanthrène étant mis en place dans une bombe de 5,5 cm d'épaisseur comme pour l'étude d'une solution saturée, nous avons refroidi celle-ci dans l'azote liquide. L'équilibre de température étant atteint, nous avons introduit lentement l'azote comprimé en regardant dans la bombe par les fenêtres pour observer la montée du ménisque de séparation du liquide et du gaz. A partir de ce moment, nous avons photographié le spectre d'absorption à diverses pressions jusqu'à 800 atm., c'est-à-dire près du point de solidification de l'azote à — 195° C.

La même expérience a été effectuée avec l'argon liquéfié à la température de l'oxygène liquide et comprimé jusqu'à 85 kg/cm².

Les spectres ainsi obtenus ne présentaient aucune absorption mesurable entre 2.050 et 3.600 Å. Si le phénanthrène est soluble dans l'azote ou l'argon liquéfié, cette solubilité est beaucoup plus faible que dans ces gaz comprimés à température ordinaire et ne peut être mise en évidence par notre méthode. Cette absence de solubilité est probablement due au fait que nos gaz liquéfiés sont à une température très basse et l'on sait ([40], p. 270) que, généralement, la solubilité des non-électrolytes varie suivant une loi exponentielle de I/T donc décroît rapidement avec T.

Nos résultats sont une vérification de ceux de CIECHOMSKI ([15]) sur la transparence de l'azote liquide ; ils les complètent même en ajoutant que l'azote liquide reste transparent lorsqu'on le comprime à — 195° C jusqu'au voisinage de sont point de solidification, là même conclusion étant valable pour l'argon liquide à — 183° C.

II. — EMPLOI DES GAZ COMPRIMÉS COMME SOLVANTS DANS LA RÉGION DE SCHUMANN.

a) *Fenêtres.*

La transparence des fenêtres de quartz utilisées dans ces mesures nous a permis d'atteindre 1.500 Å. Avec des fenêtres de fluorine, nous avons pu descendre jusqu'à 1.435 Å.

b) *Gaz solvants.*

Nous avons essayé d'employer l'azote ou l'argon sous leur forme commerciale la plus pure. Après essai de plusieurs échantillons de ces gaz qui se révélèrent beaucoup trop absorbants au-dessous de 2.000 Å, nous avons pu sélectionner quelques tubes d'argon suffisamment transparents pour être utilisables. Cet argon nous était fourni par la Société «l'Air Liquide» sous le nom d'argon « S. 0,2 »; l'analyse faite par le laboratoire de cette société indiquait une teneur en oxygène inférieure à 0,01 % et une teneur en azote inférieure à 0,2 %. Des précautions spéciales étaient prises pour éviter les souillures de ce gaz et, en particulier, les tubes utilisés étaient équipés par le fournisseur avec des robinets à membranes au lieu des robinets à presse étoupes ordinaires (*).

Dans une première série d'expériences, nous avons étudié l'argon pur sous une épaisseur de 2,3 mm environ. La densité optique de ce dernier est inférieure à 0,25 jusqu'à $\lambda = 1.500$ Å pour une pression de 800 kg/cm². Le spectre se compose d'une bande débutant vers 1.850 Å (fig. 18) dont le maximum est situé entre 1.670 et 1570 Å suivant les conditions de l'expérience (la pression variant de 140 à 700 atm.). L'absorption décroît ensuite et atteint la moitié de sa valeur maximum pour $\lambda = 1.530$ Å. Cette bande ne doit pas être la bande continue de l'oxygène. LADENBOURG et VAN VOORHIS ([60]), ont trouvé que le maximum de cette bande est situé vers 1.450 Å ; cela ferait un déplacement beaucoup trop important de 225 Å pour 140 kg/cm² de pression.

c) *Spectres du phénanthrène en solution dans l'argon comprimé.*

Le phénanthrène était déposé par vaporisation dans le vide sur une toile de cuivre très fine, préalablement chauffée dans le vide. La toile de cuivre était ensuite disposée dans la bombe de manière à couvrir le mieux possible sa surface latérale. Les expériences ont été faites à 20°C, avec une épaisseur de 2,31 mm. Les résultats sont représentés sur la

(*) Nous sommes heureux de remercier ici la Société « L'Air Liquide » (et en particulier MM. TREUCART et LAGAYE) pour l'obligeance avec laquelle elle nous a fourni divers échantillons d'argon pur.

figure 18 qui donne la densité optique en fonction de la longueur d'onde pour des pressions de 460, 650 et 810 kg/cm². La correction due à l'absorption

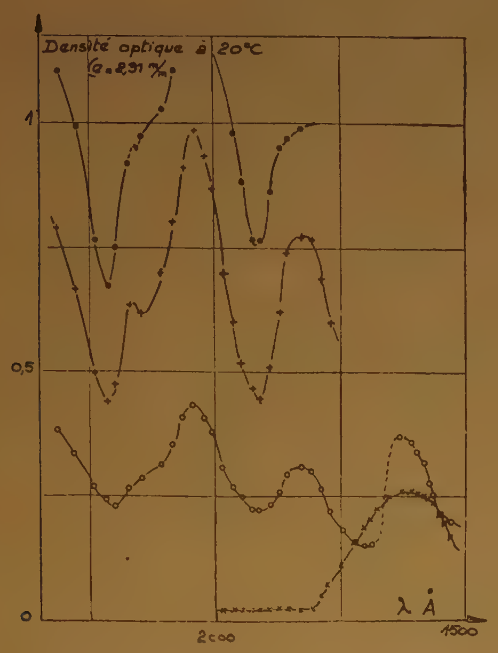


Fig. 18. — Courbes d'absorption de l'Argon et du phénanthrène en solution dans l'argon dans d'ultra-violet de SCHUMANN.

● Phénanthrène 810 kg/cm²
+ Phénanthrène 650 kg/cm²
○ Phénanthrène 460 kg/cm²
× Argon seul 700 kg/cm²

propre de l'argon a été faite. La courbe correspondant à 810 kg/cm² est déterminée avec une précision moins bonne que les deux autres et l'on doit la considérer seulement comme une indication. Trois bandes sont facilement repérables à 2.040, 1.830 et 1.635 Å environ.

Ces expériences n'avaient pour but que de montrer la possibilité d'obtenir le spectre d'absorption d'une substance à la température ordinaire, dans une région spectrale où l'on manque de solvants liquides transparents [93]. Le choix du phénanthrène a été guidé simplement par le fait que nous avions beaucoup utilisé ce corps dans nos travaux antérieurs sur l'étude quantitative de la dissolution dans les gaz. Si cette méthode est appliquée à des corps qui ne peuvent être vaporisés sans décomposition, nous la croyons susceptible de pouvoir rendre de grands services en analyse spectrale.

CHAPITRE III

DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS

D'une manière générale, l'expérience montre que, lorsqu'on comprime un gaz sur un liquide (ou un solide), la masse de ce liquide contenue dans 1 cm³ de gaz augmente avec la densité de celui-ci. Si on cherche une explication de ce phénomène, on pense immédiatement que la pression peut exercer une influence sur la tension de vapeur du liquide. Cela est exact et POYNTING [96] a calculé thermodynamiquement cet effet (en supposant le liquide comprimé par un piston) ; mais les mesures montrèrent rapidement que l'élévation de la tension de vapeur ne peut suffire à expliquer quantitativement le phénomène lorsque le liquide est comprimé par un gaz. Il s'agit en réalité, d'un équilibre entre deux constituants répartis entre deux phases et, puisque l'on parle couramment de dissolution du gaz dans le liquide, il semble normal de parler également de dissolution du liquide dans le gaz. L'étude de la phase liquide (solubilité des gaz dans les liquides) a donné lieu à de très nombreux travaux (*) [87, p. 355] que nous ne saurions énumérer ici ; quelques auteurs ont réussi à mesurer en même temps la composition des deux phases [102] [114] [101] [83] [5] [46]. Dans notre cas particulier, la méthode spectrographique ne pouvait évidemment pas s'appliquer au dosage de l'azote dissous dans le phénanthrène solide. Puisqu'il s'agit d'un équilibre, on peut théoriquement établir des formules applicables aux deux phases ; mais il s'y introduit des grandeurs thermodynamiques difficilement accessibles à l'expérience, et elles ne peuvent être utilisées pour représenter les résultats expérimentaux qu'au prix de certaines approximations. En ce qui concerne la solubilité des gaz dans les liquides, on pense tout de suite aux lois de RAOULT et de HENRY ; ces lois peuvent se retrouver à l'aide de la thermodynamique (GUGGENHEIM [36]), avec des hypothèses et approximations convenables. Mais la loi de HENRY cesse d'être valable dès que la pression du gaz devient importante [101]. Modifiée par exemple par KRICHEVSKY et KASARNOVSKY [54], elle devient une formule qui s'accorde bien avec certaines mesures comme celle de la solubilité dans l'eau de N^2 et H^2 comprimés jusqu'à 1.000 atm. [54] et, dans le benzène, de l'hydrogène comprimé jusqu'à 3.000 atm. [46]. Cependant, elle est à nouveau insuffisante pour expliquer par exemple les résultats

(*) Cependant, dans le cas où la phase condensée est solide, les études quantitatives semblent peu nombreuses.

de KRICHEVSKY et ILLINSKAYA [53] qui en proposent une nouvelle modification. De même, DODGE et NEWTON [21] déduisent du raisonnement thermodynamique plusieurs formules dont la validité dépend de la solubilité du gaz et de la volatilité du liquide solvant.

Les mêmes difficultés se présentent pour la phase gazeuse (c'est-à-dire la solubilité dans les gaz comprimés) et il serait probablement vain de chercher une loi universelle permettant de prévoir exactement la composition de cette phase. Notre but est seulement de rechercher une formule simple qui représente avec une assez bonne approximation le plus grand nombre possible de résultats expérimentaux.

I. — RELATIONS DÉJA UTILISÉES PAR DIFFÉRENTS AUTEURS.

1° *Formules déjà utilisées à haute pression.*

Une formule de VAN LAAR [105] donne le rapport $\frac{\pi_1}{\pi_0}$ de la pression partielle de la vapeur du liquide dans la phase gazeuse à la pression de vapeur saturante de ce liquide à la même température. Elle permet de retrouver avec une bonne approximation la valeur de ce rapport déduit des mesures de BARTLETT [2] dans le cas du système eau-azote à 1.000 atm. Cependant, l'établissement de cette formule repose essentiellement sur l'équation d'état de VAN DER WAALS dont la constante « a » intervient dans la phase gazeuse et dans la phase liquide. Cette équation ne semble donc pas convenir au cas de la dissolution d'un solide dans un gaz.

Une formule de KRICHEVSKY et HASANOWA [52] [55]. permet de retrouver certains résultats expérimentaux mais n'a de sens que si le moment dipolaire μ du corps dissous est différent de 0. Or, d'après les travaux de BRIEGLEB [9], on aurait $\mu = 0$ pour le phénanthrène.

2° *Equilibre liquide-vapeur dans les systèmes binaires.*

Un calcul purement thermodynamique [87, p. 313] [77] de l'équilibre de deux constituants A (phénanthrène) et B (azote) entre une phase condensée 1 et une phase gazeuse 2 conduit à température constante à la relation :

$$\left[(v_1 - v_2) - (x_1 - x_2)\frac{\partial v_2}{\partial x_2}\right] dP = (x_1 - x_2)\frac{\partial^2 F_2}{\partial x_2^2} dx_2 \quad (1)$$

dans laquelle v_1 = volume molaire de la phase 1 définie par $V_1 = (n_1^A + n_1^B)v_1$ (V_1 = volume total de la phase 1 renfermant n_1^A moles de A et n_1^B moles de B) ; v_2 = volume molaire de la phase 2 ; $x_1 = \frac{n_1^B}{n_1^A + n_1^B}$ = fraction molaire de B dans la phase 1 ; $x_2 = \frac{n_2^B}{n_2^A + n_2^B}$ = fraction molaire de B dans la phase 2. P est la pression et F_2 l'énergie libre par mole de la phase 2 définie par $\mathcal{F}_2 = (n_2^A + n_2^B)F_2$ ($\mathcal{F}_2$ = énergie libre totale de la phase 2). Nous pouvons introduire dans cette égalité (1) le volume molaire partiel du phénanthrène dans la phase gazeuse :

$$\overline{v}_2^A = \frac{\partial V_2}{\partial n_2^A}$$

D'après les définitions déjà données, on a en effet : $V_2 = (n_2^A + n_2^B)v_2$

$$\overline{v}_2^A = \frac{\partial V_2}{\partial n_2^A} = v_2 + (n_2^A + n_2^B)\frac{\partial v_2}{\partial n_2^A}$$

ou, comme $x_2 = \frac{n_2^B}{n_2^A + n_2^B}$

$$\overline{v}_2^A = v_2 - x_2\frac{\partial v_2}{\partial x_2}$$

L'équation (1) peut alors s'écrire :

$$\left(v_1 - \overline{v}_2^A - x_1\frac{\partial v_2}{\partial x_2}\right) dP = (x_1 - x_2)\frac{\partial^2 F_2}{\partial x_2^2} dx_2 \quad (2)$$

Pour pouvoir comparer cette équation avec les résultats expérimentaux, il faut connaître $\frac{\partial^2 F_2}{\partial x_2^2}$. Le calcul peut être fait d'une manière simple en supposant en première approximation que la phase vapeur peut être considérée comme un mélange de deux gaz parfaits. On démontre alors [17, p. 130] que l'énergie utilisable $\mathcal{A}_2$ peut s'écrire (pour toute la phase gazeuse) :

$$\mathcal{A}_2 = (n_2^A + n_2^B)RT \operatorname{Log} P + RT\left(n_2^A \operatorname{Log}\frac{n_2^A}{n_2^A + n_2^B} + n_2^B \operatorname{Log}\frac{n_2^B}{n_2^A + n_2^B}\right) + Cte$$

d'où en posant $n_2^A + n_2^B = N_2$

$$\mathcal{A}_2 = N_2RT\,[\operatorname{Log} P + x_2 \operatorname{Log} x_2 + (1 - x_2)\operatorname{Log}(1 - x_2)] + Cte$$

d'où, pour une mole de la phase gazeuse :

$$A_2 = RT\,[\operatorname{Log} P + x_2 \operatorname{Log} x_2 + (1 - x_2)\operatorname{Log}(1 - x_2)] + Cte$$

En dérivant, $\frac{\partial^2 A_2}{\partial x_2^2} = \frac{RT}{x_2(1-x_2)}$

D'autre part, on sait que $F = A + Pv$

donc $$\frac{\partial^2 F_2}{\partial x_2^2} = \frac{\partial^2 A_2}{\partial x_2^2} + P\frac{\partial^2 v_2}{\partial x_2^2}$$

ou $$\frac{\partial^2 F_2}{\partial x_2^2} = \frac{RT}{x_2(1-x_2)} + P\frac{\partial^2 v_2}{\partial x_2^2}$$

Si la phase vapeur est un gaz parfait, $\frac{\partial v_2}{\partial x_2} \equiv 0$

Et l'équation (2) s'écrit :

$$(v_1 - \bar{v}_2^A)\, dP = \frac{(x_1 - x_2)RT}{x_2(1-x_2)}\, dx_2 \qquad (3)$$

Nous pouvons admettre que dans notre cas, la quantité d'azote dans la phase solide (que nous n'avons pas pu mesurer comme il a été dit plus haut) est pratiquement nulle : $x_1 = 0$

L'équation (3) devient alors :

$$\frac{d}{dp}(\text{Log } y_2) = \frac{v_1 - \bar{v}_2^A}{RT} \qquad (4)$$

($y_2 = 1 - x_2$ est la fraction molaire de phénanthrène A dans la phase gazeuse 2).

(v_1, volume molaire de la phase solide est alors à peu près le volume molaire du phénanthrène pur.)

3° *Comparaison avec la Loi de Raoult.*

Cette équation (4) présente la même forme que celle obtenue par Lewis et Randall ([64]) dans le cas d'une solution de naphtalène dans le benzène. Dans ce cas, la démonstration est immédiate en appliquant la loi de Raoult :

Soient f_1 la fugacité du naphtalène solide et v_1 son volume molaire, f_2^A celle du naphtalène dans la solution et $\bar{v}_2^A$ son volume molaire.

Si la solution reste saturée, $f_2^A = f_1$

$d \text{ Log } f_2^A = d \text{ Log } f_1 \quad (T = Cte)$

$$\frac{\partial}{\partial P}\text{Log } f_1\, dP = \frac{\partial}{\partial P}\text{Log } f_2^A\, dP + \frac{\partial}{\partial y_2}\text{Log } f_2^A\, dy_2$$

or $\frac{\partial}{\partial P}\text{Log } f_1 = \frac{v_1}{RT}$ et $\frac{\partial}{\partial P}\text{Log } f_2^A = \frac{\bar{v}_2^A}{RT}$

donc $$\frac{d}{dP}\text{Log } y_2 = \frac{v_1 - \bar{v}_2^A}{RT\, y_2 \frac{\partial \text{ Log } f_2^A}{\partial y_2}} \qquad (5)$$

mais $\frac{\partial}{\partial y_2}\text{Log } f_2^A = \frac{1}{y_2}$ car $f_2^A = Cte \times y_2$ (loi de Raoult)

(y_2 étant toujours la fraction molaire de naphtalène dans la solution) ; d'où :

$$\frac{d}{dP}\text{ Log } y_2 = \frac{v_1 - \bar{v}_2^A}{RT} \qquad (6)$$

Cette simple démonstration ne semble pas devoir s'appliquer à notre cas, la loi de Raoult ([40]) ne semblant avoir aucun sens pour nos solutions gazeuses. Cependant, si nous comparons les équations (4) et (5) (l'équation (5) pouvant s'appliquer à notre cas), nous en déduisons (*)

$$f_2^A = Cte \times y_2$$

expression équivalente à la loi de Raoult. Ce qui empêche d'entrevoir clairement la comparaison possible entre les solutions gazeuses (pour une densité donnée) et liquides, c'est que ces dernières sont surmontées par une phase gazeuse qui ne peut évidemment pas exister dans les premières et que l'on raisonne généralement sur cette phase vapeur en disant « que la pression partielle de vapeur d'un composant de la solution est proportionnelle à sa fraction molaire dans la phase liquide ». Si l'on parle de fugacité et non de pression de vapeur, les choses sont déjà beaucoup plus compréhensibles puisque la fugacité d'un composant est la même dans les deux phases. On peut cependant améliorer la comparaison en supposant que la solution dans un liquide est enfermée dans un cylindre fermé par un piston qui exerce sur elle une pression exactement égale à la pression de vapeur. Dans ces conditions, la phase vapeur n'existe plus, mais la loi de Raoult reste valable comme précédemment.

Les expressions (4) et (6), comme la loi de Raoult, ne sont valables que dans des cas limites ; on sait que la loi de Raoult n'est en général vérifiée que pour des solutions très diluées et nous avons dû supposer nos gaz parfaits, ce qui n'est vrai que pour des pressions très basses. Dans un cas comme dans l'autre, toute la complexité du phénomène est cachée dans le terme $\frac{\partial^2 F_2}{\partial x_2^2}$ de l'équation (1) ou dans le terme $y_2 \frac{\partial \text{ Log } f_2^A}{\partial y_2}$ de l'équation (5).

Dans le cas de nos solutions gazeuses, il serait certainement plus exact, pour calculer le terme $\frac{\partial^2 F_2}{\partial x_2^2}$, d'utiliser a la place de la formule des gaz parfaits $PV = RT$, une équation d'état qui repré-

(*) Lewis et Randall ont déjà envisagé une relation analogue en considérant un mélange gazeux à pression totale et température constantes, comme une solution parfaite (Ref. 64, p. 226).

sente beaucoup mieux les propriétés du gaz comprimé. Mais les calculs ne sont pas simples ; nous ne les aborderons pas ici.

4° *Interprétation qualitative de la variation de la fraction molaire y_2 avec la pression.*

Représentons nos résultats en portant la fraction molaire de phénanthrène dans le gaz en fonction de la pression du gaz solvant (fig. 19). Nous avons représenté en pointillés les portions de courbes correspondant à des pressions inférieures à 200 kg/cm² pour lesquelles nous avons dû extrapoler nos courbes de solutions non saturées. Nous remarquons que deux de ces courbes présentent un minimum ; ce minimum doit exister pour toutes les courbes ; en effet, si la pression d'azote par exemple tend vers 0, la fraction molaire de phénanthrène tend vers I et toutes les courbes de la fig. 19 doivent passer par l'origine des coordonnées.

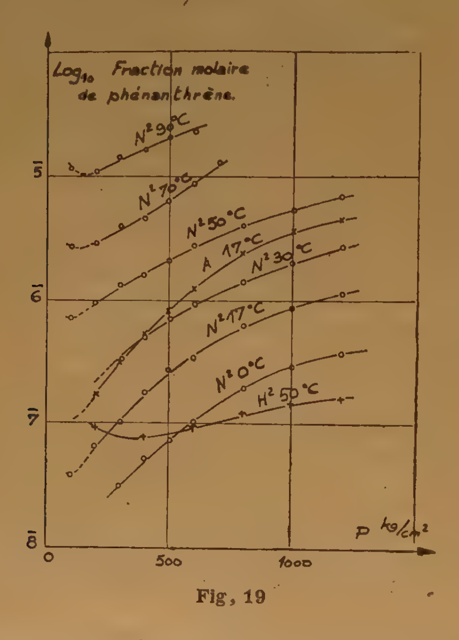


Fig. 19

Admettons que l'équation (4), établie en supposant les gaz parfaits, et aussi d'une manière différente en considérant que l'équilibre de la phase gazeuse et du solide obéit à une loi comparable à celle de Raoult, peut rester encore valable, en première approximation, pour des pressions de quelques dizaines d'atmosphères, bien que la phase gazeuse ne soit plus alors un mélange de gaz parfaits. Dans ces conditions, l'équation (4) permet d'interpréter qualitativement l'allure des courbes de la figure 19. Krichevsky et Gamburg ([51]) ont donné une interprétation analogue dans le cas du système benzène-azote pour lequel ils ont pu observer des minima très nets).

D'après l'équation (4), en effet

$$\frac{d}{dP}\,\mathrm{Log}\,y_2 = \frac{v_1 - \bar{v}_2^A}{RT} \qquad (4)$$

$$\text{et}\quad \frac{d^2}{dP^2}\,\mathrm{Log}\,y_2 = \frac{I}{RT}\left(\frac{dv_1}{dP} - \frac{d\bar{v}_2^A}{dP}\right) \qquad (4\ bis)$$

Au voisinage de P = 0, v_1 (volume molaire du phénanthrène solide) est très inférieur à $\bar{v}_2^A$ qui est le volume molaire d'un gaz parfait ; lorsque la pression croît, la vapeur étant beaucoup plus compressible que le solide $\left(\text{celui-ci peut être considéré comme incompressible en première approximation : } \frac{dv_1}{dP} \# 0\right)$, $\frac{dv_1}{dP} < \frac{d\bar{v}_2^A}{dP}$. Les égalités (4) et (4 *bis*) montrent que dans ces conditions, les courbes Log $y_2 = f(P)$ décroissent en partant de 0 et tournent leurs concavités vers les fractions molaires croissantes. Supposons que v_1 puisse devenir inférieur à $\bar{v}_2^A$, a un certain moment, on aurait $v_1 = \bar{v}_2^A$, ce qui expliquerait la présence d'un minimum, puis $v_1 < \bar{v}_2^A$. donc une portion croissante pour la courbe. La présence d'un point d'inflexion peut également s'expliquer en supposant que, à un certain moment, $\frac{dv_1}{dP} - \frac{d\bar{v}_2^A}{dP} = 0$.

A première vue, ces interprétations semblent difficiles à admettre et l'on comprend mal comment le volume molaire partiel du phénanthrène dans la phase gazeuse peut devenir inférieur au volume molaire de la phase solide. Mais le volume molaire partiel est une grandeur dont les variations ne sont pas toujours faciles à prévoir d'une manière intuitive ; c'est ainsi que dans les solutions aqueuses de certains sels ([17], p. 155), le volume molaire peut être négatif. Dans le cas d'une grosse molécule comme le phénanthrène, il ne semble pas impossible que, sous forte pression, dans la phase gazeuse, les molécules d'azote ou les atomes d'argon, plus petits, puissent approcher très près de la molécule de phénanthrène et même pénétrer dans son réseau atomique. Par contre, dans la phase solide, presque toutes les molécules sont de grosses molécules de phénanthrène qui ne peuvent que se juxtaposer les unes aux autres. De telle sorte que, si l'on ajoutait une molécule de phénanthrène à une grande quantité de la phase gazeuse, la variation de volume serait moins grande que si l'on ajoutait une molécule de phénanthrène à une grande quantité de la phase solide. On pourrait donc avoir $v_1 < \bar{v}_2^A$. Krichevsky et Gamburg ([51]) cherchent une explication pour justifier la possibilité d'existence du point d'inflexion et supposent, dans le cas du benzène en solution dans l'azote, que le volume molaire partiel de benzène dans la phase gazeuse décroî

d'abord, passe par un minimum, puis croît à nouveau (*) (ce qui semble assez difficile à interpréter physiquement). Mais il ne faut pas oublier que l'équation (4) n'est établie rigoureusement que dans le cas limite où la pression et la concentration tendent vers 0 et que, s'il est déjà douteux d'en tirer des conclusions pour quelques dizaines d'atmosphères, il nous semble impossible de l'appliquer lorsque la pression dépasse quelques centaines d'atmosphères.

II. — Relations entre log m, ρ, et I/T.

1. *Applications de ces formules aux résultats expérimentaux obtenus sur la dissolution dans les gaz comprimés par divers auteurs.*

Nous avons vu (fig. 15, 16, 17) que la dissolution du phénanthrène dans l'azote, l'argon et l'hydrogène comprimés pouvait être représentée, dans la limite des erreurs d'expérience, par :

$$\log_{10} m = A + B\rho \qquad (7)$$

à température constante, *m* étant la masse de phénanthrène par cm³ de gaz comprimé et ρ la densité du gaz solvant.

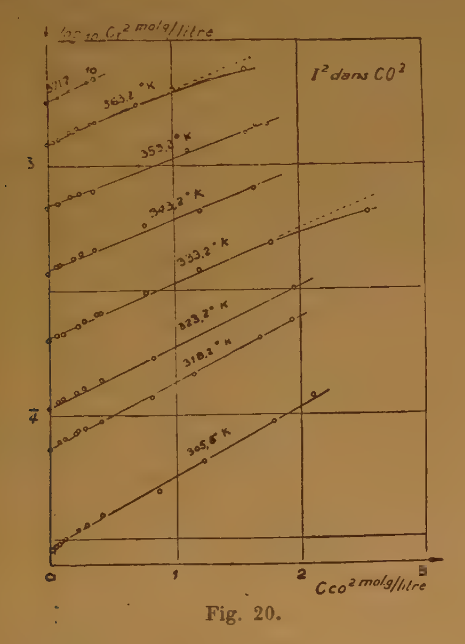


Fig. 20.

A densité constante, la loi :

$$\log_{10} m = C + \frac{D}{T} \qquad (8)$$

semble en bon accord avec les mesures. Comme la loi (7) n'a pas été signalée jusqu'ici, il nous a semblé intéressant de voir dans quelle mesure (7) et (8) pouvaient s'appliquer aux résultats obtenus par d'autres chercheurs avec différents corps dissous dans différents gaz comprimés, avant d'en chercher une justification théorique.

Les résultats sont souvent présentés en fraction molaire, *x* dans le gaz comprimé, ou en masse de solide dissous par litre de gaz détendu ; il est facile d'en déduire m.

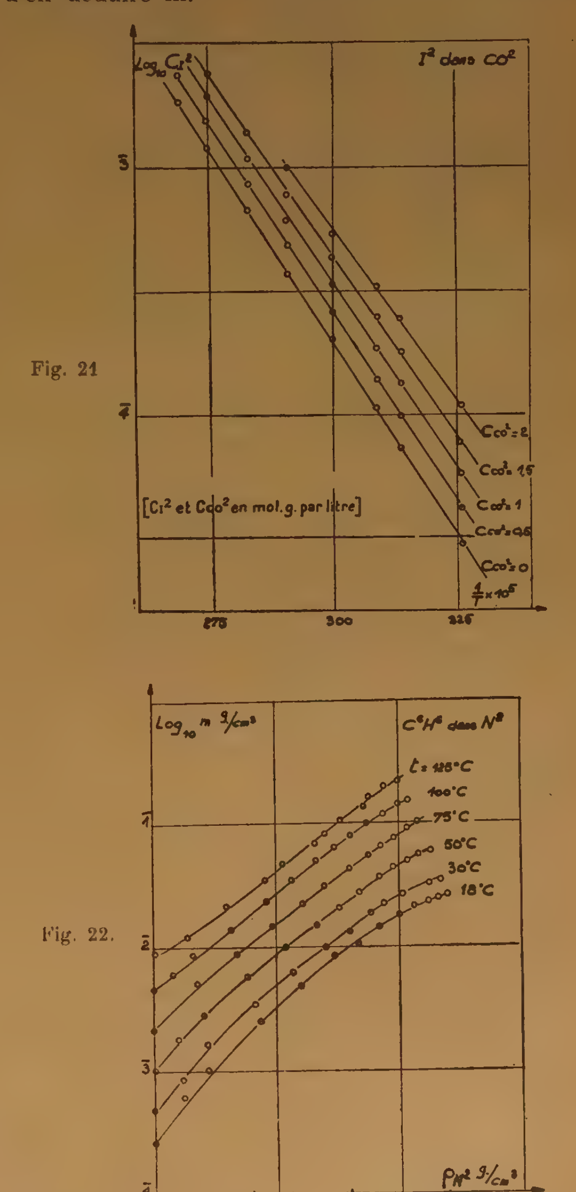


Fig. 21

Fig. 22.

Les figures 20 et 21 représentent les résultats de Braune et Strassman [7] sur l'iode dans CO² com-

(*) Gamburg [34] a décrit récemment un appareillage permettant de mesurer les volumes molaires partiels sous pression jusqu'à 5.000 atm. ; il semble que son utilisation devrait permettre de vérifier la validité de cette hypothèse et de déterminer la limite de validité de l'équation (4). Nous n'avons pas connaissance des résultats obtenus avec cet appareillage.

primé. Nous avons exprimé les concentrations C en molécules-grammes par litre pour conserver les notations des auteurs.

et les figures 24 et 25 à la solubilité du benzène dans l'hydrogène comprimé jusqu'à 3.000 atm. d'après les mesures de IPATEV, TEODOROVITCH, BRESTKINE

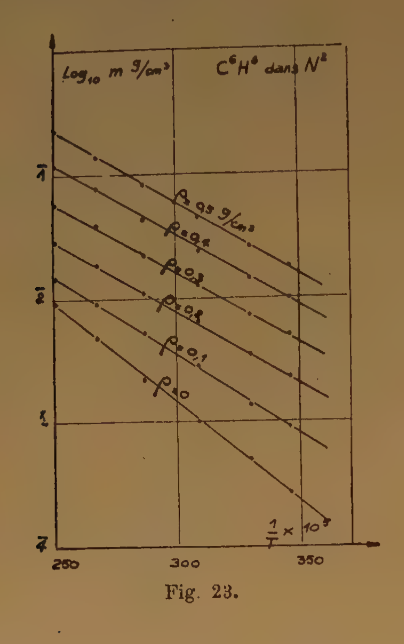


Fig. 23.

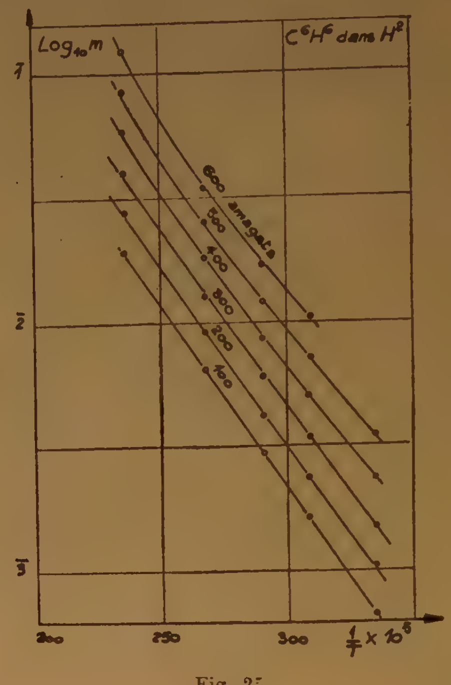




Fig. 25.

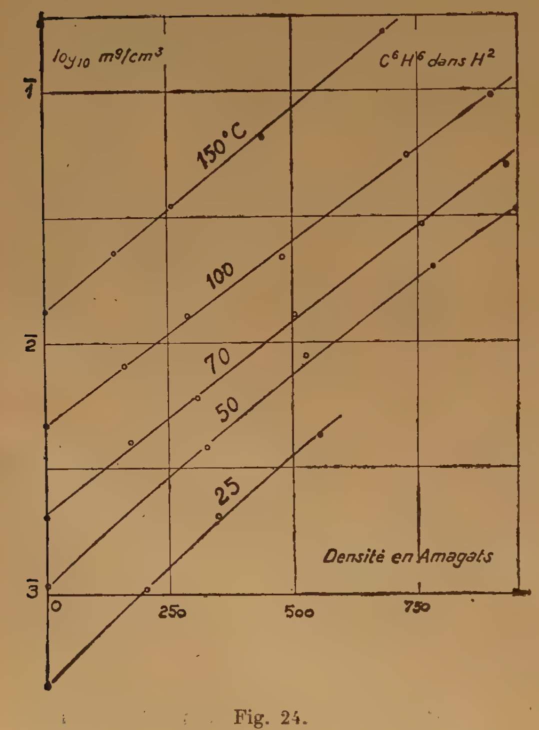


Fig. 24.

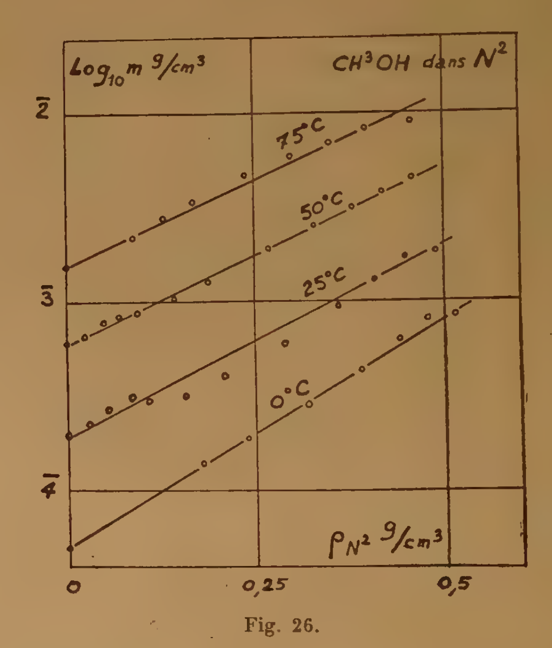


Fig. 26.

Les figures 22 et 23 sont relatives à la solubilité du benzène dans l'azote comprimé jusqu'à 1.100 atm., d'après les mesures de KRICHEVSKY et GAMBURG ([51]) et ARTEMOVITCH ([46]). Nous avons représenté figures 26 et 27, la solubilité du méthanol dans l'azote comprimé jusqu'à 700 atm., d'après KRICHEVSKY

et KOROLEWA [55] (*). Enfin, dans la figure 28, nous avons groupé les solubilités à 50°C de l'eau dans H^2 et N^2 jusqu'à 1.000 atm. d'après les mesures de BARTLETT [2] et dans CO^2 jusqu'à 700 atm., d'après les mesures de WIEBE [113].

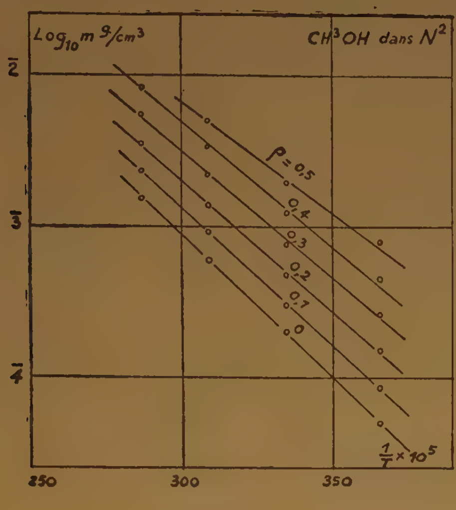


Fig. 27.

Nous voyons que beaucoup de ces courbes sont des droites aux erreurs de mesure près et que dans tous les cas, elles s'écartent assez peu de la linéarité. Notre égalité

$$\log m = A + B \rho \qquad (9)$$

peut donc être considérée comme une assez bonne approximation. Evidemment, l'emploi d'une formule

$$\log m = A + B \rho + C \rho^2 + D \rho^3 + \ldots \qquad (10)$$

ou d'une manière générale, d'une formule de la forme

$$\log m = A + B \rho + f(\rho) \qquad (11)$$

permettra d'obtenir une représentation beaucoup plus exacte des résultats expérimentaux lorsque ceux-ci seront assez précis.

De même, dans notre équation :

$$\log m = C + \frac{D}{T} \qquad (12)$$

C et D ne sont des constantes qu'en première approximation ; elles peuvent être des fonctions lentement variables de la température.

Remarquons que toutes ces courbes peuvent être prolongées jusqu'à une pression nulle où la masse de corps dissous par cm^3 est uniquement due à la tension de vapeur de celui-ci. Les données relatives à ces tensions de vapeur ne sont pas toujours contenues dans les travaux que nous avons cités ; nous les avons prises dans les tables de constantes. De même, pour le calcul des densités en amagats des différents gaz, nous avons dû utiliser d'autres travaux, généralement ceux de MICHELS et de ses collaborateurs [116] [81] [78] [82] [76]. La relation (9) ne découle donc pas immédiatement des résultats des auteurs antérieurs.

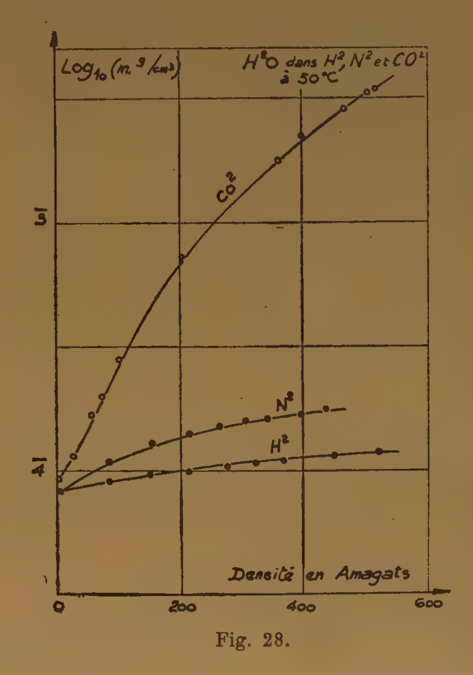


Fig. 28.

Dans le cas des mesures spectrographiques de G. RIBAUD [99] sur le brome liquide en présence de

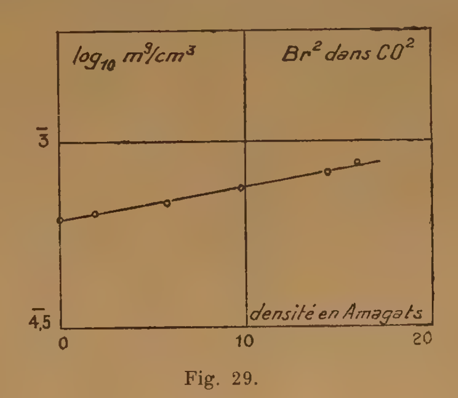


Fig. 29.

CO^2 comprimé jusqu'à 16 atm., l'auteur a mesuré l'indice d'absorption de la solution saturée et vérifié que l'effet spécifique de la pression (obtenu par l'étude des solutions non saturées) est négligeable. Mais il ne

(*) Les courbes représentant les variations de $\log_{10}$ m, en fonction de 1/T (fig. 21, 23, 25, 27), ont été déduites des courbes représentant $\log_{10}$ m en fonction de la densité du gaz comprimé (fig. 20, 22, 24, 26).

semble pas y avoir égalité de température entre le brome maintenu à 0°C et la cuve d'absorption maintenue à température ambiante. Cette dernière n'étant pas donnée, il est difficile de calculer exactement la densité relative de CO^2. Si on admet une température de 20°C, les points correspondant à $\log_{10} m$ en fonction de la densité relative de CO^2 (*), s'alignent bien sur une droite (fig. 29).

2. ESSAI D'INTERPRÉTATION.

A) *Interprétation de la relation expérimentale $\log m = A + B\rho$ à basse pression (gaz parfaits ; $T = cte$).*

1°) *Comparaison à la formule* (4).

Considérons l'équation (4) :

$$\frac{d}{dP} \operatorname{Log} (y_2) = \frac{v_1 - \bar{v}_2^A}{RT} \qquad (4)$$

Nous avions posé : $$y_2 = \frac{n_2^A}{n_2^A + n_2^B} \qquad (13)$$

et $$v_2 = \frac{V_2}{n_2^A + n_2^B} \qquad (14)$$

or, $v_2 = \bar{v}_2^A$ (14 bis) si nous supposons que la phase gazeuse est un mélange de gaz parfaits. En divisant membre à membre les équations (13) et (14), on trouve :

$$\mathcal{M} = \frac{y_2}{v_2} = \frac{n_2^A}{V_2} \text{ moles de phénanthrène par cm}^3.$$

En introduisant $\mathcal{M}$ dans l'équation (4), on trouve, en tenant compte de (14 bis) :

$$RT \frac{d}{dP} \operatorname{Log} \mathcal{M} = v_1 - v_2 - \frac{RT}{v_2}\left(\frac{\partial v_2}{\partial P}\right)_T$$

Pour les gaz parfaits, $\frac{RT}{v_2} \frac{\partial v_2}{\partial P} = - v_2$ et, pour un solide incompressible, en première approximation,

$$v_1 = Cte$$

En intégrant, $\operatorname{Log} \mathcal{M} = \left(\frac{v_1}{RT}\right) P + Cte$

Mais $$P = \frac{RT}{M} \times \rho = Cte \times \rho$$

(M = masse moléculaire du phénanthrène)

et $\mathcal{M} = Cte \, . \, m$

donc $$\operatorname{Log} m = Cte \times \rho + Cte$$

2°) *Comparaison avec la formule de Poynting.*

La formule de POYNTING ([96]) qui a été établie en supposant qu'il n'y a aucune interaction entre le gaz compresseur (qui peut être remplacé par un piston) et le solide (ou le liquide) peut s'écrire :

$$\operatorname{Log} \frac{\pi}{\pi_0} = \frac{P' v_1}{RT}\left(1 - \frac{P' \alpha}{2}\right) \qquad (15)$$

α = compressibilité du solide, nulle en première approximation.

π et π_0 sont les pressions de vapeur du solide lorsque la pression partielle de gaz étranger est P' ou 0. v_1 = volume molaire du solide.

Or, si la vapeur et le gaz sont considérés comme parfaits,

$$\pi = Cte \times m$$

et $$P' = Cte \times \rho$$

donc $\operatorname{Log} m = Cte \times \rho + Cte$ à $T = Cte$.

3°) *Comparaison à la formule de Fowler et Guggenheim.*

FOWLER et GUGGENHEIM ([30], p. 182) assimilant la vapeur à un gaz parfait, établissent par la mécanique statistique une formule permettant de calculer la tension de vapeur d'un cristal soumis à la pression d'un gaz étranger qui n'a aucune interaction avec la vapeur du cristal. Avec les notations des auteurs, cette formule s'écrit :

$$\operatorname{Log} p = -\frac{\chi}{kT} + \frac{Pv}{kT} + \frac{C_p^\circ}{k} \operatorname{Log} T + \int_0^T \frac{dT_1}{T_1^2} \int_0^{T_1} \frac{C' - C_k}{k} dT_2 + i \qquad (16)$$

χ est la différence d'énergie de la molécule non excitée entre le solide et la vapeur.

C_p° et i sont des constantes indépendantes de la pression et de la température, mais variant avec le nombre d'atomes de la molécule et la forme de celle-ci.

v est le volume d'une molécule de solide.

k = constante de BOLTZMAN.

C_k = capacité calorifique du cristal (avec certaines restrictions).

P = pression de vapeur du cristal à la pression gazeuse P.

C' = une fonction de T.

(*) Les densités de CO^2 ont été calculées d'après les formules d'interpolation de MICHELS et VERAART ([82]).

On voit qu'à température constante, la formule se réduit à :

$$\text{Log } p = -\frac{\chi}{kT} + \frac{Pv}{kT} + \text{Cte}$$

Si nous remarquons que χ est proportionnelle à la chaleur de sublimation, donc constante en première approximation, et si nous supposons que $p \ll P$, la formule se réduit à la formule (15), c'est-à-dire la formule de POYNTING.

B) *La formule log m = C + D/T à basse pression (gaz parfaits) et pour les solutions.*

La relation $\log_{10} m = C + D/T$ (C et D = Ctes) se déduit des relations classiques dans le cas des solutions ou des tensions de vapeur. Lorsque ρ tend vers 0, il n'y a plus en présence que le solide et sa vapeur. Or, il est bien connu ([17], p. 174), que la pression de vapeur d'un solide peut être représentée par :

$$\text{Log } \pi_0 = A_1 + \frac{B_1}{T} + C_1 \text{ Log } T$$

ou simplement, en première approximation, par

$$\text{Log } \pi_0 = A_2 + \frac{B_2}{T} \qquad (17)$$

(A et B = ctes).

Mais, comme $$\frac{\pi_0}{m_0} = \frac{RT}{M} = \text{Cte} \times T \qquad (18)$$

(M = masse moléculaire du solide),

$$\text{Log } m_0 = A_3 + \frac{B_3}{T} \qquad (19)$$

(lorsqu'on exerce une faible pression gazeuse en négligeant les interactions entre molécules, la formule (15) de POYNTING conserve la forme de cette relation à pression ou densité constante).

D'autre part, dans le cas des solutions idéales d'un solide dans un liquide, on sait ([18]) que la fraction molaire est donnée par la formule :

$$\log_{10} x_2 = \frac{L_f (T_f - T)}{4{,}57 \; T \; T_f}$$

(L_f et T_f sont la chaleur et la température de fusion du corps dissous). Si nous avons une solution très diluée renfermant m grammes de solide pour ρ grammes de solvant (suivant nos notations antérieures) la fraction molaire x_2 est à peu près proportionnelle à m/ρ et

$$\log_{10} m/\rho = \frac{L_f}{4{,}57}\left(\frac{I}{T_f} - \frac{I}{T}\right)$$

$$\log_{10} m = \frac{L_f}{4{,}57 \; T_f} - \frac{L_f}{4{,}57}\left(\frac{I}{T}\right) + \log_{10} \rho$$

Si ρ = Cte, on retrouve une formule de la forme log m = A + B/T (20) avec A et B = Ctes.

Les solutions réelles s'écartent toujours plus ou moins des solutions idéales, mais dans bien des cas, elles obéissent malgré tout à une relation de la forme (20) pour les fortes dilutions, étant donné que cet effet est gouverné par l'existence d'une énergie d'activation qui détermine le passage de la phase solide dans la vapeur ou la solution. Dans le cas des gaz fortement comprimés, nous pouvons supposer que la masse de phénanthrène contenue dans 1 cm^3 est due à la tension de vapeur du solide (modifiée par la pression) et à l'effet dissolvant du gaz comprimé (*). Si les deux effets sont additifs, comme tous deux obéissent à une loi de la forme (20), leur superposition doit conserver la forme de cette loi.

C) DISCUSSION DES RÉSULTATS A HAUTE PRESSION.

1°) *Difficultés d'applications des raisonnements théoriques valables à basse pression.*

Les équations que nous avons étudiées précédemment ont été établies en assimilant la phase vapeur à un gaz parfait ; il est donc impossible de les utiliser pour expliquer des résultats obtenus avec des pressions de quelques centaines d'atmosphères. Pour rendre compte de ceux-ci, on pourrait utiliser l'équation générale (1, chapitre 3) obtenue pour l'équilibre des systèmes binaires. Mais le calcul de $\frac{\partial^2 F_2}{\partial x_2^2}$ exige, comme nous l'avons déjà noté, la connaissance de l'équation d'état du gaz compresseur ; la vapeur du solide ne peut pas, elle-même, être assimilée à un gaz parfait et il faudrait tenir compte des énergies d'interaction entre les molécules du solide et du gaz compresseur. Ces calculs sont difficiles et exigent de nombreuses hypothèses.

Comme nous l'avons déjà suggéré, il n'est peut-être pas impossible de considérer que, dans le cas des gaz très comprimés, il y a superposition de deux phénomènes additifs :

1) une vaporisation du solide, fonction de la température et de la pression, calculable en supposant qu'il n'y a aucune interaction entre les molécules du solide et du gaz compresseur ; ce terme serait alors indépendant de la nature des gaz et

2) une interaction entre les molécules de gaz et de solide qui modifie la quantité de solide vaporisée d'après le premier processus et qui dépendrait alors de la nature du gaz pour un même solide. Cependant, une difficulté se présente déjà lorsqu'on essaie de

(*) Cette superposition des deux phénomènes a été déjà envisagée par POLLITZER et STREBEL ([94]).

choisir une fonction de la masse du solide dissous qui puisse convenir pour caractériser chacun de ces deux termes. En effet, le premier doit représenter une pression de vapeur et le second une masse (ou un nombre de molécules). Or, pour de fortes pressions, on ne peut pas admettre que la masse de solide dans la phase gazeuse soit proportionnelle à sa pression partielle lorsque la densité ou la température de la phase gazeuse varient (*), et la quantité accessible à l'expérience est seulement la masse. Nous ne pouvons donc pas faire appel à la formule de POYNTING [94] (qui, d'ailleurs, assimile la vapeur à un gaz parfait), sous sa forme originale pour représenter notre premier terme.

Si nous considérons le problème du point de vue de la thermodynamique statistique, la difficulté semble se trouver aplanie par le fait que l'on considère dans le raisonnement, d'abord des nombres de molécules et des volumes molaires et que la pression est ensuite déduite par des relations entre ceux-ci. C'est ainsi que dans la formule (16) (de FOWLER et GUGGENHEIM), $\frac{Pv}{kT}$ a été mis à la place de l'expression $\frac{n_A + n_B}{V_g}$ v (n_A nombre de molécules de solide, n_B nombre de molécules de gaz et V_g volume, pour la phase gazeuse), en admettant l'équation des gaz parfaits. De même, dans cette équation, log p provient de l'expression $\log\left(\frac{N_A}{V} + \log kT\right)$ (N_A étant le nombre de molécules de solide A dans le volume V), en admettant encore l'équation des gaz parfaits. Si nous remplaçons ces quantités par leurs valeurs initiales dans l'équation (16) et négligeant n_A devant n_B et en remarquant qu'avec nos notations primitives :

$$\frac{n_B}{V_g} = \frac{\mathcal{N} \rho}{M} \quad \text{et} \quad \frac{N_A}{V} = \text{Cte} \cdot m$$

(ρ = densité du gaz en g/cm³
M = masse moléculaire du gaz
$\mathcal{N}$ = nombre d'AVOGADRO),

on trouve, à température constante :

$$\text{Log } m = -\frac{\chi}{kT} + \frac{\rho \, v_s}{M} + \text{Cte} \qquad (21)$$

(ou Log m # Cte . ρ + Cte)

v_s = volume molaire du solide ;
M = masse moléculaire du gaz.

(*) Par contre, on peut admettre cela à température et densité constantes, aux très grandes dilutions.

La forme directement issue du raisonnement statistique introduit donc des données directement accessibles à l'expérience et il semble possible d'introduire l'effet spécifique de la pression comme une fonction de la densité du gaz compresseur.

2°) *Modification de la démonstration de Poynting pour tenir compte de la présence d'un gaz comprimé non parfait* (fig. 30).

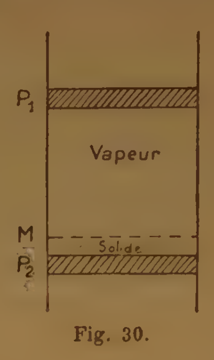


Fig. 30.

a) Nous allons rappeler rapidement la démonstration originale de la formule de POYNTING [94] dans le cas d'un solide incompressible. Soit un cylindre imperméable calorifugé fermé par deux pistons P_1 et P_2 dont l'un P_2 comprime le solide sur une paroi M perméable à la vapeur de ce solide. On appelle P la pression exercée par le piston P_2 sur le solide ; p_0 la pression de vapeur pour P = 0 et p cette pression de vapeur pour la pression P. Le volume molaire de la vapeur du solide complètement vaporisé sera V_0 sous la pression p_0 et V sous la pression p. Le volume molaire du solide sera v_s. On effectue le cycle suivant :

1°) compression du solide à la pression P ;

2°) vaporisation de ce solide à la pression de vapeur p ;

3°) détente de la vapeur de p à p_0 ;

4°) condensation de la vapeur en solide sous la pression p_0. Ce cycle nous ramène à l'état initial et peut être effectué de manière réversible à T = Cte. Dans ces conditions,

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{et} \quad \int dQ = 0 \quad \text{donc} \quad \int dW = 0$$

Les différents travaux W effectués au cours du cycle sont faciles à calculer (le travail fourni au système est positif et on raisonne sur une molécule de solide) :

1° $W_1 = 0$

2° $W_2 = -pV + Pv_s$

3° $W_3 = - RT \text{ Log } \frac{p}{p_0}$ (la vapeur étant considérée comme un gaz parfait) ;

4° $W_4 = p_0 V_0 - p_0 v_s$.

Donc $- \text{Log } \frac{p}{p_0} = \frac{(P - p_0)\, v_s}{RT}$ (22) (p_0 est généralement petit devant P).

b) Reprenons cette démonstration dans le cas où le cylindre est rempli de gaz G comprimé, de densité ρ = Cte, dans ce cas, comme il a été dit plus haut, la vapeur ne peut plus être considérée comme un gaz parfait, mais à température et densité constantes, on peut considérer que la pression partielle de vapeur dans un volume donné est proportionnelle à la masse de solide vaporisé :

$$\frac{p}{m} = \text{Cte à } \rho \text{ et } T \text{ constants}$$

m = masse de solide vaporisé dans 1 cm³ ;

or, m est relié au volume molaire de la vapeur par

$$V = \frac{M}{m} \qquad (23)$$

(M = masse moléculaire du solide), donc :

$$pV = \text{Cte à } \rho \text{ et } T \text{ constants}$$

Posons $pV = \Phi(\rho, T)$. Supposons que le cylindre soit occupé par un gaz comprimé, le piston P_1 étant perméable à ce gaz, mais non à la vapeur de phénanthrène et la membrane M étant perméable à la vapeur de phénanthrène, mais non au gaz ; nous pouvons dans ces conditions reprendre le cycle de POYNTING, en supposant qu'il n'y a aucune interaction entre le gaz et la vapeur : (fig. 31).

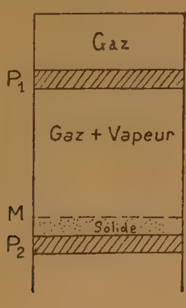


Fig. 31.

1°) compression du solide à une pression P égale à celle du gaz de densité ρ ;

2°) vaporisation du solide à la pression p et dilution dans le gaz de densité ρ par remontée du piston semi-perméable P_1 ;

3°) dilution du mélange gaz + vapeur par remontée du piston P_1 jusqu'à ce que la pression partielle de vapeur p_0 du solide soit égale à celle du solide dans le vide ;

4°) condensation du solide sous la membrane, à la pression p_0.

Les travaux effectués seront, si ρ et T sont constants :

1° $W_1 = 0$;

2° $W_2 = - pV + Pv_s$ ou $W_2 = - \Phi + Pv_s$ (le gaz G ne travaille pas) ;

3° $W_3 = - \int_V^{V_0} p\, dV$, soit

$$W_3 = - \int_V^{V_0} \frac{\Phi}{V}\, dV = - \Phi \text{ Log } \frac{V_0}{V}$$

ou, d'après (23) :

$$W_3 = - \Phi \text{ Log } \frac{m}{m_0}$$

4° $W_4 = p_0 V_0 - p_0 v_s = \Phi - p_0 v_s$.

En faisant comme précédemment, $\Sigma W = 0$, on trouve :

$$\Phi \text{ Log } \frac{m}{m_0} = Pv_s - p_0 v_s$$

et, si p_0 est très petit devant P :

$$\text{Log } \frac{m}{m_0} = \frac{Pv_s}{\Phi(\rho, T)}. \qquad (24).$$

Ce raisonnement présente l'avantage d'introduire les quantités mesurables *m* à la place des pressions partielles de vapeur *p*. Pour poursuivre le raisonnement, il faut faire une hypothèse sur la fonction $\Phi(\rho, T)$. Nous supposerons (sans chercher à justifier cette hypothèse qui ne peut être qu'une approximation grossière) que les molécules de solide se comportent dans la phase gazeuse comme les molécules de gaz, c'est-à-dire que $p\overline{V}_s = P\overline{V}_g = \Phi(\rho, T)$ (25) (p et $\overline{V}_s$ sont la pression partielle et le volume molaire de vapeur du solide et P et $\overline{V}_g$ pression partielle et volume molaire de gaz dans le mélange). Cela nous conduit à :

$\frac{p}{m} = \frac{P}{\rho}$ avec deux relations analogues à (23).

En reportant (25) dans (24), on trouve :

$$\text{Log } \frac{m}{m_0} = \frac{v_s}{V_g} \quad \text{ou} \quad \text{Log } \frac{m}{m_0} = \frac{\rho\, v_s}{M}$$

M = masse moléculaire du gaz ;
ρ = densité en g/cm³ ;
v_s = volume molaire du solide en cm³ ;

c'est-à-dire précisément le deuxième terme de la formule de FOWLER et GUGGENHEIM (21).

Remarquons que si on exprime la densité ρ_A en amagats (*), on a :

$$\rho = \rho_A \rho_o^{76} \text{ et } \operatorname{Log} \frac{m}{m_o} = \rho_A \frac{\rho_o^{76} v_s}{M} = \rho_A \frac{v_s}{22.400} \quad (25)$$

donc indépendant de la nature du gaz.

3° *Essai d'établissement d'une relation valable à des pressions plus élevées.*

D'après ce qui précède, il semble que les résultats expérimentaux devraient s'interpréter par une relation de la forme :

$$\operatorname{Log} \frac{m}{m_o} = \frac{\rho v_s}{M} + f(\rho, T),$$

le premier terme $\frac{\rho v_s}{M}$ représentant l'effet spécifique de la pression (terme de POYNTING), le second terme tenant compte des interactions entre molécules et tendant vers 0 lorsque ρ tend vers 0. Pour préciser la forme de ce deuxième terme, nous allons essayer de reprendre la démonstration de la formule (16) dans le cas plus général où la phase vapeur n'est plus un mélange de gaz parfaits, mais un mélange de deux gaz A et B obéissant séparément à l'équation d'état limitée au deuxième coefficient du viriel :

$PV = RT\left(1 + \frac{B(T)}{V}\right)$. On sait que cette équation n'est valable qu'aux pressions relativement modérées, mais son utilisation représente quand même un progrès par rapport à celle de l'équation des gaz parfaits. Comme il ne saurait être question de reprendre ici tout le raisonnement statistique, nous nous référons à FOWLER et GUGGENHEIM ([30]) dont nous allons donner les numéros de référence des équations. Nous conserverons également le plus possible les notations de ces auteurs. Pour exprimer l'équilibre du cristal et de sa vapeur, nous devons écrire l'égalité des potentiels chimiques μ_A^K et μ_A^G dans le cristal et dans le gaz.

Les équations de FOWLER et GUGGENHEIM (513, 4), (514, 4) et (516, 4) nous donnent pour le cristal :

$$\mu_A^K = \varepsilon_0 - \chi + kT \frac{n_A + n_B}{V} v + f(T) \quad (26)$$

n_A et n_B nombres de molécules d'espèces A et B dans la phase gazeuse de volume V et v volume d'une molécule du solide. χ représente la variation d'énergie de la molécule (dans son état fondamental) entre le cristal et le gaz ; ε_0 est une constante qui dépend de l'état de référence adopté pour la mesure de χ ; nous supposerons $\chi = 0$ dans la vapeur seule (sans gaz étranger), c'est-à-dire que χ ne varie pas avec ρ.

Le potentiel μ_A^G de A dans la phase gazeuse nous est donné par les équations (704, 1) et (704, 5), de FOWLER et GUGGENHEIM.

$$\mu_A^G = \varepsilon_0 + kT \operatorname{Log} \frac{n_A}{\Phi_A V} + kT \sum_B \frac{n_B}{V} 2 B_{AB}(T) \quad (27)$$

$$\text{avec } B_{AB}(T) = \frac{1}{2} \int_0^\infty (1 - e^{-\varepsilon_{AB}/kT}) 4\pi r^2 dr \quad (28)$$

Φ_A est la fonction de partition qui ne dépend que de T et ε_{AB} représente le potentiel des forces d'interaction entre les molécules A et B. Si nous développons l'équation (27),

$$\mu_A^G = \varepsilon_0 + kT \operatorname{Log} \frac{n_A}{V} + kT \frac{n_B}{V} 2 B_{AB}(T) + kT \frac{n_A}{V} 2B_{AA}(T) - kT \operatorname{Log} \Phi_A(T) \quad (27\,bis)$$

et si nous remarquons encore que :

$$\frac{n_A}{V} = \text{Cte} \cdot m = \alpha m \text{ et } \frac{n_B}{V} = \text{Cte} \cdot \rho = \beta \rho$$

$$\left(\beta = \frac{\mathcal{N}}{M}\right)$$

$\mathcal{N}$ = nombre d'AVOGADRO ;
ρ = densité du gaz en g/cm³ ;
M = masse moléculaire du gaz.

Nous avons d'après (26) en négligeant n_A devant n_B

$$\mu_A^K = \varepsilon_0 - \chi + kT v\beta\rho + f(T) + \text{Cte} \quad (29)$$

et de même (27 *bis*) devient :

$$\mu_A^G = \varepsilon_0 + kT \operatorname{Log} m + 2kTB_{AB}(T)\beta\rho + 2kTB_{AA}(T)\alpha m + f(T) + \text{Cte} \quad (30)$$

En égalant (29) et (30),

$$-\frac{\chi}{kT} + \beta v\rho = \operatorname{Log} m + 2 B_{AB}\beta\rho + 2 B_{AA}\alpha m + f(T) + \text{Cte}$$

(*) Dans ce qui suit, nous désignerons par ρ la densité en grammes par cm³ (masse spécifique) et par ρ_A la densité en amagats.

d'où, en remarquant que :

$$\frac{\mathcal{N}\rho}{M} v = \frac{\rho}{M} v_s \quad (v_s = \text{volume molaire du solide})$$

et puisque χ ne varie pas avec ρ,

$$\text{Log } m = \rho\left(\frac{v_s}{M} - 2B_{AB}\frac{\mathcal{N}}{M}\right) - 2B_{AA}\alpha m + f(T) + \text{Cte} \qquad (31)$$

Cette équation tient compte de l'effet de compression pure du solide $\left(\frac{\rho v_s}{M}\right.$ représente le terme de POYNTING$\left.\right)$; B_{AB} d'après l'équation (28) tient compte des forces d'interaction entre les molécules d'espèces A et B (phénanthrène et azote) et B_{AA} tient compte des forces d'interaction entre deux molécules de phénanthrène ; *m* étant petit, le terme $2 B_{AA} \alpha m$ est petit devant $2 B_{AB}\beta\rho$ et peut être négligé. Dans ces conditions, nous retrouvons la formule :

$$\text{Log } m = A(T) + B(T)\rho$$

ou, comme, pour $\rho = 0$

$$\text{Log } m_0 = A(T)$$

$$\text{Log}\frac{m}{m_0} = B(T)\rho = \rho\left(\frac{v_s}{M} - 2 B_{AB}\frac{\mathcal{N}}{M}\right) \qquad (32)$$

Notons que le coefficient du terme en ρ :

$$B(T) = \frac{v_s}{M} - \frac{\mathcal{N}}{M}\int_0^\infty\left(1 - e^{-\varepsilon_{AB}/kT}\right)4\pi r^2 dr \qquad (33)$$

dans lequel ε_{AB} peut être remplacé par exemple par le potentiel des forces de LENNARD JONES : $\frac{c}{r^{12}} - \frac{b}{r^6}$ (r = distance d'une molécule d'azote et d'une molécule de phénanthrène), exprime les différentes pentes que nous observons avec différents gaz compresseurs. Dans ce sens, la mesure de la dissolution des solides dans les gaz est susceptible d'apporter d'importants renseignements sur ces forces et sur leurs variations avec la nature du gaz.

4° *Application de la discussion précédente à nos résultats expérimentaux (phénanthrène-azote).*

a) *Mise en équation de nos résultats expérimentaux.*

La solubilité du phénanthrène dans l'azote étant représentée en première approximation par deux séries de droites, en fonction de ρ et de I/T, on peut la représenter par une équation de la forme :

$$\log_{10} m = A + B\rho + \frac{C}{T} + D\frac{\rho}{T} \qquad (34)$$

A, B, C, D étant des constantes que l'on peut déterminer graphiquement.

La figure 32 montre que nos résultats expérimentaux sont bien représentés par :

$$\log_{10} m = 4{,}45 - \frac{3600}{T} + \frac{1{,}48}{T}\rho_A \qquad (35)$$

(les droites tracées correspondent à cette équation ; les points sont les points expérimentaux).

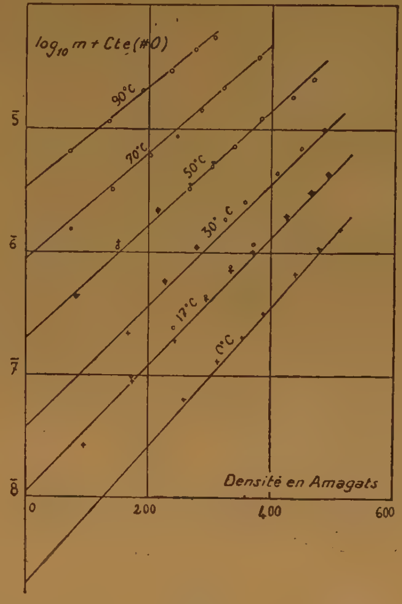


Fig. 32.

○ λ # 2850 Å
\+ λ # 2450 Å

b) *Tension de vapeur du phénanthrène solide* (*).

En faisant $\rho_A = 0$ dans l'équation (35), on obtient :

$$\log_{10} m_0 = 4{,}45 - \frac{3600}{T} \qquad (36)$$

(*) Cette méthode pourrait être utile pour mesurer la tension de vapeur de corps de faible tension de vapeur qui, peu stables, ne peuvent être chauffés suffisamment pour permettre une bonne mesure ; la détermination exacte d'une concentration pourrait

La loi des gaz parfaits donne pour T voisin de 300°K $\log_{10} p = \log_{10} m + 5{,}02$ (p en mm de mercure) ou, d'après (36) :

$$\log_{10} p = 9{,}47 - \frac{3600}{T} \quad (36\ bis)$$

Si nous comparons cette équation avec celle de Mortimer et Murphy [84], pour la tension de vapeur du phénanthrène liquide (vers 200°C) dont nous avons déjà parlé :

$$\log_{10} p = 7{,}771 - \frac{2990}{T} \quad (37)$$

On voit que la pente de (36 bis) est supérieure à celle de (37), ce qui est normal ([17], p. 178). D'autre part, les deux droites doivent se couper au point triple du phénanthrène qui est voisin de 98° C d'après les tables de constantes. En égalant (36 bis) et (37), on trouve T = 359° K ou 86° C. La différence est de 12° C, mais on peut néanmoins considérer ce résultat comme satisfaisant, étant donné le manque de précision de nos mesures absolues (*) (nous avons, en effet, noté à plusieurs reprises que l'évaluation à 10^{-6} g de phénanthrène par cn d'azote comprimé à 600 atm. et 17° C n'était qu'un ordre de grandeur) ; d'autre part, nos résultats ne sont probablement représentés par des droites qu'en première approximation et l'extrapolation de celles-ci jusqu'à $\rho = 0$ est un peu hasardeuse). Cet accord confirme notre évaluation de la valeur absolue des masses de phénanthrène par cm_3 de gaz comprimé.

c) *L'interaction entre les molécules.*

Pour le phénanthrène, le terme de Poynting est $\log_{10} m/m_0 = 0{,}0028\,\rho_A$. Si nous mettons ce terme en évidence dans l'équation (35), elle s'écrit :

$$\log_{10} m/m_0 = 0{,}0028\,\rho_A - (0{,}0028 - 1{,}48/T)\,\rho_A \quad (38).$$

La comparaison des équations (38) et (32) permet d'évaluer numériquement le terme B_{AB} dans le cas de l'interaction d'une molécule de phénanthrène et d'une molécule d'azote. En effet, la densité ρ en g/cm³ étant reliée à la densité ρ_A en amagats par :

$$\rho\ \text{g/cm}^3 = \rho_A \times \rho_0^{76}$$

l'équation (32) s'écrit :

$$\text{Log}\,\frac{m}{m_0} = \left(\frac{\rho_0^{76}\,v_s}{M} - 2\,B_{AB}\,\rho_0^{76}\,\frac{\mathcal{N}}{M}\right)\rho_A$$

ou :

$$\log_{10}\frac{m}{m_0} = \left(\frac{v_s \times 0{,}43}{22.400} - 2\,B_{AB}\,\frac{\mathcal{N} \times 0{,}43}{22.400}\right)\rho_A$$

$$\log_{10}\frac{m}{m_0} = \left(0{,}0028 - \frac{0{,}86}{22.400}\,\mathcal{N}\,B_{AB}\right)\rho_A \quad (39)$$

Par identification de (39) avec l'égalité expérimentale (38), on trouve :

$$\mathcal{N}B_{AB} = 75{,}4 - \frac{38.200}{T}\ \text{cm}^3/\text{moles} \quad (40)$$

La fonction B_{AB} (T) définie par l'égalité (28) peut s'écrire :

$$\mathcal{N}B_{AB}\,(T) = -\frac{\mathcal{N}}{2}\int_0^\infty \left(e^{-\varepsilon_{AB}(r)/kT} - 1\right) 4\,\pi r^2\,dr \quad (41)$$

Calculée en utilisant le potentiel de Lennard Jones ([40], p. 48 et suivantes)

$$\varepsilon_{AB}\,(r) = 4\,\varepsilon^*_{AB}\left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r}\right)^{6}\right] \quad (42)$$

elle se ramène à une forme réduite :

$B_r\,(T_r)$ définie par :

$$\mathcal{N}B_{AB}\,(T) = \frac{\pi}{6}\,\sigma_{AB}^3\,\mathcal{N}B_r\,(T_r) \quad (43)$$

$$T = \frac{\varepsilon^*_{AB}}{k}\,T_r \quad (44)$$

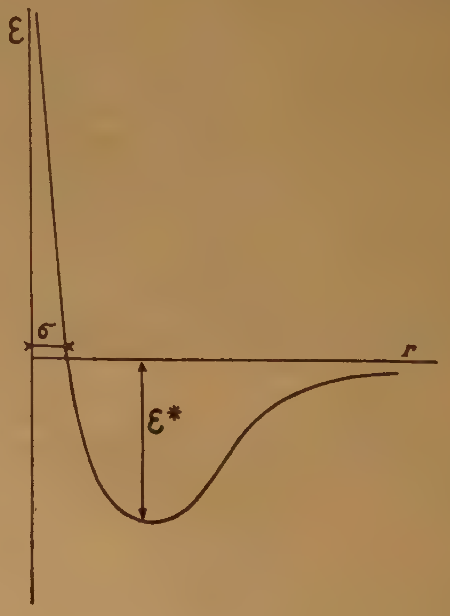


Fig. 33

---

alors être faite, par exemple, par une méthode directe à très forte pression où la concentration par cm³ du corps dont on désire mesurer la tension de vapeur serait multipliée par une importante puissance de 10. D'ailleurs, même si cette détermination exacte ne peut pas être faite, la pente de la droite obtenue par extrapolation jusqu'à une densité nulle de gaz étranger permet d'obtenir la chaleur de sublimation du solide.

(*) Notons, d'ailleurs, que les droites représentant les équations 36 *bis* et 37 ayant des pentes voisines, une faible erreur sur les coefficients numériques de ces équations peut changer notablement la position de leur point d'intersection.

où $B_r (T_r)$ est une fonction universelle, la même que pour un second coefficient du viriel. Les quantités ε^* et σ représentent les grandeurs indiquées sur la figure 33 ; rappelons que σ est à peu près la somme des rayons des deux molécules considérées.

Les valeurs expérimentales de $\mathcal{N} B_{AB} (T)$ exprimées par l'équation (40) sont négatives au voisinage de 300°K et probablement assez voisines de 0 car, d'après (40), on aurait $B_{AB}(T) = 0$ pour T # 500°K température supérieure à celle de nos mesures, mais du même ordre de grandeur.

La courbe figure 40 représente les variations de B_r en fonction de $1/T_r$; nous l'avons déduite d'une courbe analogue due à HIRSCHFELDER et ROSEVEARE [41], par modification des ordonnées. On voit sur la figure 34 que pour une assez grande portion de la courbe, aux environs de $1/T_r = 0{,}5$, B_r est représenté approximativement par :

$$B_r = 3{,}8 - \frac{13}{T_r} \qquad (45)$$

En portant dans (43) les valeurs de B (T) et de $B_r (T_r)$ données par (40) et (45) et en tenant compte de (44), et en identifiant, on peut calculer σ_{AB} et ε^*_{AB} ; on trouve ainsi :

$$\sigma_{AB} = 3{,}98 \text{ Å soit } \# \ 4 \text{ Å} \qquad (46)$$

$$\varepsilon^*_{AB} = 2{,}04 \,.\, 10^{-14} \text{ ergs soit } \# \ 2.10^{-14} \text{ ergs} \qquad (47)$$

(On peut vérifier d'autre part, que pour cette valeur de ε^*_{AB}, $1/T_r$ varie de 0,54 à 0,40 lorsque T varie de 273 à 373°K (températures limites de nos mesures) ;

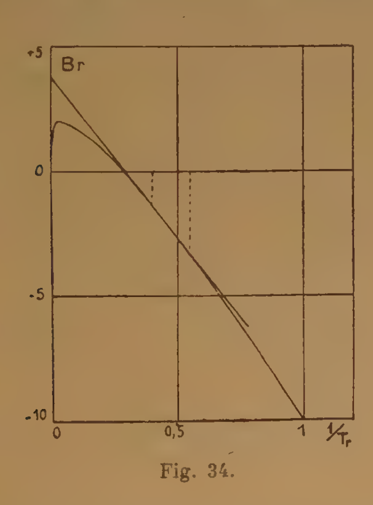


Fig. 34.

ce qui justifie la portion du graphique de la figure 34 utilisée pour établir l'équation (45).

La valeur de σ_{AB} étant voisine de la somme des rayons des deux molécules considérées, on peut retrouver facilement son ordre de grandeur ; le diamètre de choc des molécules d'azote est voisin de 3,7 Å ([30], p. 285) ; le volume de la molécule de phénanthrène déduit de la densité du solide et des études aux rayons X est voisin de 250 Å³ ; si l'on ne tient pas compte de la forme exacte de cette molécule, son diamètre de choc doit être de l'ordre de $\sqrt[3]{250} \ \# \ 6{,}3$ Å, ce qui donnerait pour l'ordre de grandeur de σ_{AB} :

$$\frac{6{,}3 + 3{,}7}{2} = 5 \text{ Å}$$

ce qui est bien de l'ordre de grandeur du σ_{AB} obtenu ci-dessus (égalité) (46).

D'autre part, un calcul direct, très grossièrement approximatif des forces de dispersion de LONDON pour le couple phénanthrène-azote, permet d'obtenir un ordre de grandeur des constantes de force. Le potentiel attractif de deux molécules d'espèces différentes A et B est donné par la formule :

$$\varepsilon = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_A \alpha_B}{r^6} \frac{I_A I_B}{(I_A + I_B)}$$ (référence [40], p. 48 et suivantes) les α sont les polarisabilités et les I les énergies d'ionisation. Leurs valeurs pour N^2 sont connues ([40], p. 48 et suivantes). Pour le phénanthrène, nous avons supposé provisoirement que les polarisabilités des liaisons C-C ([40], p. 58) ajoutaient purement et simplement leurs effets et nous avons négligé tout effet d'anisotropie; l'énergie d'ionisation a été déduite de la limite spectrale d'absorption. Dans ces conditions, on trouve :

$$\varepsilon \text{ attr.} \ \# \ - 6.10^{-10} \frac{I}{r^6} \qquad (r \text{ en Å})$$

Identifiant avec le terme attractif de la formule de LENNARD-JONES (42) et adoptant pour σ_{AB} la valeur précédente (5 Å), on aurait :

$$\varepsilon^*_{AB} = 0{,}98 \,.\, 10^{-14} \text{ ergs}$$

valeur du même ordre de grandeur que celle obtenue en essayant d'interpréter les valeurs expérimentales de B_{AB} (T) (égalité (47). Une meilleure correspondance ne pouvait pas être espérée étant donné l'incertitude des données relatives à la molécule de phénanthrène, mais la méthode de discussion des résultats utilisée ci-dessus permettrait probablement de tirer des données utiles de ε^* et de σ_{AB} dans le cas de molécules plus simples.

d) *Les dissolutions dans l'hydrogène.*

Lorsque le gaz comprimé est l'hydrogène, on peut s'attendre à ce que les forces intermoléculaires soient moins importantes et il est normal que les pentes des

droites représentant $\log_{10} m$ en fonction de ρ_A soient inférieures à celles que l'on obtient avec l'azote ou l'argon.

Dans le cas de nos résultats expérimentaux obtenus avec le phénanthrène (courbes 3, fig. 35), on trouve que la pente de la droite de Poynting (b) est supérieure à celle de la droite expérimentale (c) ; cela signifierait que le terme B_{AB} de la formule (31) présente un signe différent pour l'azote et l'hydrogène à 50°C, ce qui ne semble pas impossible car, comme le montre la figure 34, B_r et par suite B_{AB} peuvent être positif ou négatif. Cependant, si nous faisons la même comparaison dans le cas de résultats numériques obtenus avec les systèmes eau-hydrogène et benzène-hydrogène déjà considérés (fig. 28 et 24), nous constatons que, comme le montre la figure 35, la droite de Poynting représente assez bien à elle seule les résultats expérimentaux. Cela nous fait penser que, peut-être la correction obtenue par l'étude des solutions non saturées de phénanthrène dans l'azote et dans l'argon (fig. 13) et que nous avons admise au chapitre II_7, comme étant la même pour l'hydrogène, est trop forte pour ce dernier gaz. Nous avons tracé (fig. 35, courbes 3) la courbe (a)

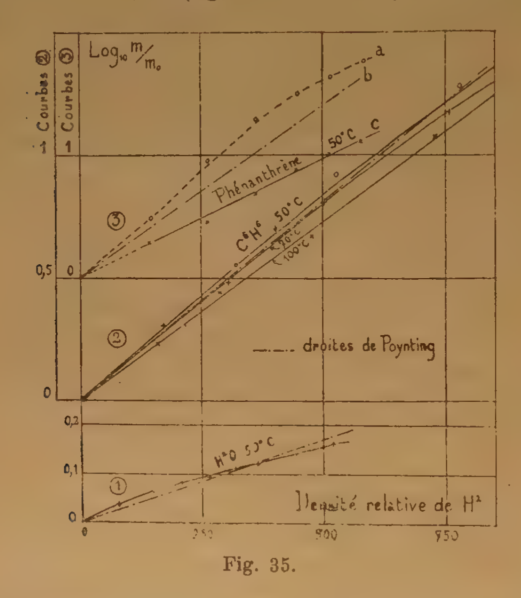


Fig. 35.

obtenue en admettant que la densité optique de la solution est proportionnelle à la masse de phénanthrène dissoute quelle que soit la pression, c'est-à-dire en admettant que la correction est nulle. On voit que la droite de Poynting est intermédiaire entre les deux courbes. Si la correction à effectuer est plus faible dans le cas de H^2 que dans celui de l'azote et de l'argon, il se peut que la droite de Poynting coïncide encore avec la courbe expérimentale. Une vérification expérimentale serait utile, mais nous n'avons pas pu l'effectuer jusqu'ici.

5°) *Comparaison possible de la dissolution dans les gaz avec la variation de la vitesse de réaction dans les solutions avec la pression.*

Les études expérimentales faites sur la variation de la vitesse de réaction dans les solutions avec la pression ont donné des résultats analogues aux nôtres et nous croyons utile de les rapprocher de ceux-ci. D'après l'égalité (35), nos résultats sur la dissolution du phénanthrène dans l'azote pourraient être assez bien représentés dans la limite des erreurs d'expérience par :

$$\log_{10} m = 4{,}45 - \frac{3.600}{T} + \frac{1{,}18\,\rho_A}{T}$$

$$\text{d'où :} \qquad m = e^{10{,}2} \cdot e^{-\frac{(8280 - 3{,}40\,\rho_A)}{T}} \qquad (18)$$

expression qui est de la forme :

$$m = \mathcal{A} e^{-\mathcal{E}/kT} \qquad (19)$$

$$\text{avec } \mathcal{E} = \text{Cte} - \Delta\chi$$

la quantité $\Delta\chi$ représentant la variation d'énergie d'activation $\mathcal{E}$ de la molécule vaporisée dans le vide et de la même molécule vaporisée dans le gaz de densité ρ_A. On voit que l'énergie d'activation $\mathcal{E}$ décroît lorsque la pression croît, d'une manière linéaire de ρ_A (en première approximation).

Ainsi interprétée, la dissolution dans le gaz pourrait être rapprochée de la variation de la vitesse de réaction dans les solutions avec la pression. L'étude de celle-ci fait apparaître trois types de réactions [116].

1° Les réactions « normales », c'est-à-dire les réactions bimoléculaires dans lesquelles interviennent des ions, où la pression exerce une influence accélératrice, mais où cet effet n'est pas très grand et n'augmente pas très rapidement avec la pression (de l'ordre de 5 fois pour 12.000 atm.).

2° Les réactions « lentes », c'est-à-dire les réactions bimoléculaires entre particules neutres où la pression a une grande influence accélératrice qui augmente très vite avec la pression (de l'ordre de 10 fois à 5.000 atm. et 45 fois à 8.500 atm.).

3° Les décompositions unimoléculaires où la réaction est faiblement retardée par la pression (1,5 fois à 3.000 atm.).

Dans tous les cas, les résultats sont représentés à pression constante par la formule d'Arrhénius :

$K = Ae^{-E/kT}$ comparable à l'équation (49).

K = constante de vitesse ;

A et E = deux constantes variant avec la pression.

D'une manière générale, on observe que A et E varient dans le même sens. Dans notre cas, A (éq. (49)) est une constante ; mais ce n'est qu'une approxima-

tion et il ne serait pas impossible, tout en restant dans la limite des erreurs d'expériences de donner au coefficient B de l'équation (34) une faible valeur négative. Dans ces conditions, notre égalité (48) deviendrait :

$$m = \left(10{,}2 + 2{,}3\, B\rho_A\right) e^{\frac{-(8280 - 3{,}40\, \rho_A)}{T}}$$

et les valeurs de $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ de l'équation (49) varieraient dans le même sens lorsque la pression varie.

D'autre part, Evans et Polanyi ([23]) ont montré que la variation de la constante de vitesse K se rattache à la variation de la constante d'équilibre K_1 avec la pression et que cette dernière peut être représentée par l'équation :

$$\frac{d}{df} \operatorname{Log} K_1 = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{RT}$$

$(\alpha_2 - \alpha_1)$ f étant le changement d'énergie du système passant de l'état 1 à l'état 2 lorsqu'on choisit f comme variable. Si cette variable est la pression, on trouve :

$$\frac{d}{dp} \operatorname{Log} K = \frac{\Delta V}{RT}$$

formule très comparable à l'égalité (4) :

$$\frac{d}{dp} \operatorname{Log} y_2 = \frac{v_1 - \overline{v}_2^A}{RT} \qquad (4)$$

discutée ci-dessus.

Nous n'insisterons pas sur cette comparaison, notre but étant seulement de montrer la possibilité d'un rapprochement entre les deux phénomènes dont les mécanismes sont évidemment très différents (les températures de vaporisation présentent toutefois l'avantage de permettre la mise en évidence d'interactions faibles, car les énergies qu'elles mettent en jeu sont beaucoup moins importantes que dans les réactions chimiques).

CONCLUSION

Nous avons étudié la dissolution dans quelques gaz d'un corps peu soluble en utilisant une méthode spectrographique qui permet de déceler des quantités de matières dissoutes extrêmement faibles et montré comment cette méthode est susceptible de rendre des services en analyse spectrale et pour la mesure de très faibles tensions de vapeur, principalement dans le cas de corps peu stables. Nous avons suggéré l'utilisation d'une relation simple entre la masse de solide contenue dans 1 cm³ de gaz comprimé et la densité de ce gaz, relation qui s'applique assez bien aux résultats expérimentaux obtenus par divers auteurs. Nous avons essayé de rattacher la dissolution dans les gaz aux deux phénomènes entre lesquels elle est probablement intermédiaire : la vaporisation et la dissolution dans les liquides ; les relations thermodynamiques régissant les systèmes binaires permettent de faire un rapprochement avec la loi de Raoult. Dans une seconde tentative d'explication, nous avons suggéré la possibilité d'une additivité des deux phénomènes : 1°) un effet de pression sur la tension de vapeur du solide et 2°) une interaction entre les molécules de solide et de gaz comprimé, calculée par l'intermédiaire du potentiel de Lennard-Jones. L'accord avec l'expérience a semblé satisfaisant. Ceci montre que les études sur la dissolution dans les gaz peuvent apporter d'importants renseignements sur la connaissance des forces intermoléculaires entre des molécules de nature différente. Même en passant sous silence quelques applications possibles de la dissolution des solides dans les gaz comprimés, comme la séparation des corps organiques peu stables (*), on voit que ce phénomène encore peu étudié de la dissolution dans les gaz présente à la fois un intérêt théorique et pratique.

(*) A ce sujet, un travail préliminaire a été commencé suivant les suggestions de M. le Professeur J. Duclaux.

QUATRIÈME COLLOQUE DE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE

SOMMAIRE

QUATRIÈME COLLOQUE ANNUEL DU CENTRE D'ÉTUDES DE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE (C.N.R.S.)

Le IVe Colloque Annuel du Centre d'Etudes de Physique Macromoléculaire a eu lieu les 5, 6 et 7 avril 1951, dans les locaux de l'Ecole de Physique et de Chimie, rue Vauquelin, à Paris, rompant ainsi avec la tradition établie au cours des trois précédentes années, et selon laquelle nos réunions se tenaient à la Faculté des Sciences de Strasbourg.

Cette mesure — souhaitable par ailleurs puisqu'elle nous permettait d'assurer un contact encore plus intime avec nos collègues parisiens — avait été imposée par des nécessités financières imprévues et particulièrement cruelles cette année.

Nous remercions très cordialement Monsieur le Professeur LUCAS qui a bien voulu mettre à notre disposition un amphithéâtre de l'école qu'il dirige, ainsi que Monsieur le Professeur CHAMPETIER, Directeur des Etudes, qui s'est chargé de l'organisation matérielle des séances, ce dont nous lui sommes tout particulièrement reconnaissants.

Cette année encore, les exposés présentés au colloque ont porté simultanément sur les aspects biologique, chimique et physique de la science macromoléculaire. Peut-être un programme aussi étendu et aussi varié que le nôtre a-t-il pu apparaître à certains hétérogène ou trop ambitieux. Il est bien possible, en effet, qu'il y aurait eu intérêt à diminuer quelque peu le nombre des communications. Mais nous nous permettons d'insister sur un principe que fermement nous croyons valable : celui de la nécessité — au moins dans le domaine de la physico-chimie macromoléculaire — d'une collaboration étroite entre physiciens, chimistes et biologistes. Et c'est justement là que peut-être nos colloques ne sont pas inutiles : ils sont, pour les spécialistes, une occasion supplémentaire de rencontres, de discussion et d'information réciproque.

D'un tout autre point de vue, le nombre élevé de représentants de firmes industrielles et étrangères qui, cette année encore, ont assisté à nos travaux montre que nos colloques correspondent — même s'ils le satisfont très mal — à un besoin réel d'information. Là encore, ils constituent une œuvre utile.

Nous avons eu, cette année encore, le privilège de compter parmi nous quelques participants étrangers que nous remercions d'avoir bien voulu se joindre à notre groupe.

Nous sommes enfin heureux de signaler que, lors du récent Congrès International de Chimie pure et appliquée, à New-York et Washington, les membres de la Commission de Chimie Macromoléculaire de l'Union — dont le Professeur MARK, de Brooklyn, est le président et notre collègue, le Professeur CHAMPETIER, le secrétaire — nous ont fait l'honneur de proposer qu'un colloque international se tînt à Strasbourg, en juin 1952, sur le sujet suivant : « Radiations et Macromolécules ».

Cette importante manifestation rendra, évidemment, superflu notre cinquième colloque annuel.

Charles SADRON,

Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg,

Directeur du Centre d'Etudes de Physique Macromoléculaire.

ÉTUDE DE LA LUMIÈRE DIFFUSÉE PAR DES SOLUTIONS TRÈS DILUÉES DE BATONNETS OPTIQUEMENT ANISOTROPES

par P. HORN, H. BENOIT
Centre d'Etudes de Physique Macromoléculaire, Strasbourg
et G. OSTER
Laboratoire de Biologie Physico-Chimique,
Faculté des Sciences, Paris.

INTRODUCTION

Pour étudier la lumière diffusée par une suspension de bâtonnets de dimensions comparables à la longueur d'onde de la lumière utilisée, on utilise la théorie de DEBYE (1). Dans cette théorie, le bâtonnet de longueur L est remplacé par une série de résonateurs isotropes et ponctuels ; cette hypothèse permet de calculer l'intensité de la lumière diffusée par un bâtonnet puis par une suspension de bâtonnets. On trouve qu'en prenant pour unité l'intensité de la lumière diffusée dans la direction d'incidence, l'intensité de la lumière diffusée dans une direction faisant l'angle θ avec cette direction a pour valeur :

$$I_\theta = \frac{1}{x}\int_0^{2x}\frac{\sin U}{U}\,dU - \frac{\sin^2 x}{x^2}$$

en posant :

$$x = 2\pi\,\frac{L}{\lambda'}\,\sin\frac{\theta}{2}$$

où λ' est la longueur d'onde de la lumière utilisée.

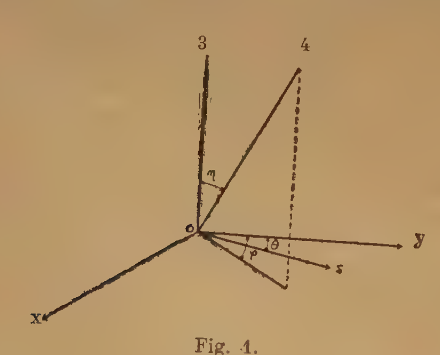


Fig. 1.

Or, il semble que l'anisotropie du bâtonnet et même l'anisotropie du champ électrique interne due à la forme du bâtonnet puisse modifier les résultats et la valeur de l'intensité diffusée. En particulier, les valeurs des facteurs de dépolarisation donnés par la théorie de DEBYE sont les mêmes que pour une petite molécule, résultat qui semble peu conforme à la réalité.

Nous nous sommes donc proposé (2) de généraliser cette théorie en tenant compte de l'anisotropie du bâtonnet. Pour cela, nous supposerons comme DEBYE que le bâtonnet peut être remplacé par une série de résonateurs, mais nous considérerons que

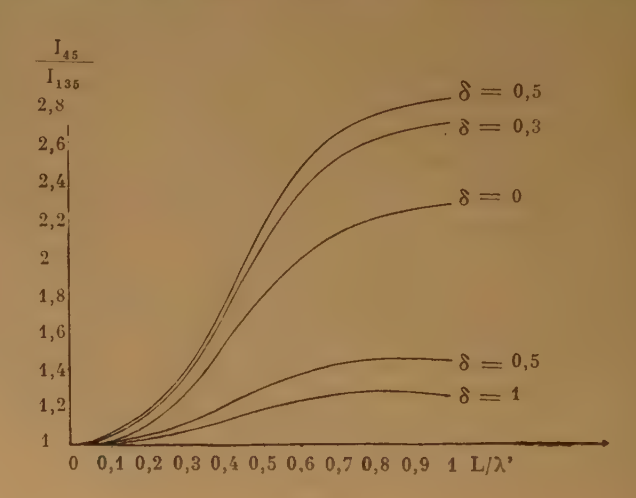


Fig. 2.

Variation du rapport $\frac{I_{45}}{I_{135}}$ en fonction de $\frac{L}{\lambda'}$ pour diverses valeurs de l'anisotropie.

ces résonateurs sont anisotropes et possèdent deux polarisabilités principales, α dans la direction du bâtonnet et β dans une direction perpendiculaire. Le rapport $\frac{\alpha - \beta}{\alpha + 2\beta}$ caractérise l'anisotropie du bâtonnet. Il peut varier de — 0,5 (α = 0) à + 1 (β = 0) et nous discuterons plus tard de son interprétation.

II. — Calcul de l'intensité de la lumière diffusée.

Soit un bâtonnet O A de longueur L dont nous supposerons une extrémité placée au sommet O d'un trièdre trirectangle Oxyz (fig. 1). Sa position est repérée par l'angle $\eta = (Oz, OA)$ et par l'angle φ des plans zOA et zOy. Pour plus de commodité, nous supposerons le plan xOy horizontal ; l'onde plane incidente se propage dans la direction Oy et on observe l'intensité de la lumière diffusée dans la direction OS du plan horizontal $(Oy, OS) = \theta$. Nous calculerons successivement pour cette direction les quatre composantes, V_v, H_v, V_h, H_h correspondant à une lumière incidente polarisée verticalement ou horizontalement, un analyseur étant placé sur le trajet O S et ne laissant passer que la composante verticale ou horizontale du vecteur lumineux diffusé.

Soit par exemple E_0, l'amplitude du vecteur lumineux correspondant à l'onde plane incidente verticalement polarisée. Un point M du bâtonnet situé à la distance r de O diffuse un vecteur lumineux dont la composante verticale a pour valeur :

$$E = (\alpha \cos^2 \eta + \beta \sin^2 \eta)\, E_0$$

Pour connaître l'intensité de la lumière diffusée par le bâtonnet, il faut faire la somme des amplitudes diffusées par les différents points du bâtonnet en tenant compte de leur phase. Un calcul direct de la différence de marche entre l'onde diffusée par l'extrémité O et l'onde diffusée par le point M montre que la différence de phase Φ entre ces deux vibrations a pour expression :

$$\Phi = 2\, k\, r \sin \eta \sin \left(\varphi - \frac{\theta}{2}\right) \sin \frac{\theta}{2}$$

en posant $k = \dfrac{2\pi}{\lambda'}$ et λ' étant la longueur d'onde dans la solution de la lumière utilisée. L'expression de l'intensité v_v de de la lumière diffusée par le bâtonnet s'écrit dans ce cas :

$$V_v = \frac{1}{T} \int_0^T (\alpha \cos^2 \eta + \beta \sin^2 \eta)^2 E_0^2 \left\{ \sum_{i=0}^{N} \cos k \left[c'\, t - 2\, r_i \sin \eta \sin \left(\varphi - \frac{\theta}{2}\right) \sin \frac{\theta}{2} \right] \right\}^2 dt$$

c' étant la vitesse de la lumière dans le milieu. Ou en remplaçant le carré de la somme par une somme double :

$$V_v = (\alpha \cos^2 \eta + \beta \sin^2 \eta)^2 E_0^2 \sum_{i=0}^{N} \sum_{j=0}^{N} \cos \left[2\, k\, (r_i - r_j) \sin \eta \sin \left(\varphi - \frac{\theta}{2}\right) \sin \frac{\theta}{2} \right]$$

On peut remplacer la somme double par une somme simple en utilisant le fait démontré par Debye, que la probabilité pour que deux résonateurs soient séparés par une distance r est proportionnelle à (L — r). Enfin, quand N tend vers l'infini, on peut remplacer cette somme par une intégrale ce qui permet d'écrire :

$$V_v = \frac{2}{L^2} (\alpha \cos^2 \eta + \beta \sin^2 \eta)\, E_0^2 \int_0^L (L - r)\, e^{2\, i\, k\, r \sin \eta \sin \left(\varphi - \frac{\theta}{2}\right) \sin \frac{\theta}{2}}\, d\, r$$

Pour obtenir l'intensité diffusée par la solution, il faut prendre la valeur moyenne de cette expression lorsque η et φ prennent toutes les valeurs possibles. Quand les bâtonnets ne sont pas orientés, on obtient :

$$V_v = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} V_v \sin \eta\, d\eta\, d\varphi$$

Pour calculer cette intégrale, on intègre d'abord par rapport à φ puis par rapport à η en utilisant les propriétés classiques des fonctions de Bessel, ce qui donne :

$$(1) \quad V_v = (1 - \delta)^2 \left[\frac{\mathrm{Si}\,(2\,x)}{x} - \frac{\sin^2 x}{x^2} \right] + 3\,\delta\,(1 - \delta) \left[\frac{\cos 2\,x}{2\,x^2} + \frac{\sin 2x}{4\,x^3} - \frac{1}{x^2} + \frac{\mathrm{Si}\,(2\,x)}{x} \right]$$
$$+ \frac{27\,\delta^2}{8} \left[\frac{\sin 2\,x}{8\,x^5} - \frac{\cos 2\,x}{4\,x^4} + \frac{\sin 2\,x}{4\,x^3} + \frac{\cos 2\,x}{2\,x^2} - \frac{4}{3\,x^2} + \frac{\mathrm{Si}\,(2\,x)}{x} \right]$$

où : $\delta = \dfrac{\alpha - \beta}{\alpha + 2\beta}$, $x = 2\pi \dfrac{L}{\lambda'} \sin \dfrac{\theta}{2}$ et $\mathrm{Si}\,(2\,x) = \displaystyle\int_0^{2\,x} \frac{\sin U}{U}\, dU$

Le calcul des autres composantes se conduit de la même manière ; aussi nous n'en donnerons que les résultats :

$$(2)\quad \overline{H}_v = \overline{V}_h = \frac{9\,\delta^2}{4}\left\{\frac{\cos 2x}{2x^2} + \frac{\sin 2x}{4x^3} - \frac{1}{x^2} + \frac{\mathrm{Si}\,(2x)}{x} - \frac{3}{4}\left|\frac{\sin 2x}{8x^5} - \frac{\cos 2x}{4x^4} + \frac{\sin 2x}{4x^3}\right.\right.$$
$$\left. + \frac{\cos 2x}{2x^2} - \frac{4}{3x^2} + \frac{\mathrm{Si}\,(2x)}{x}\right| - \frac{\cos\theta}{4}\left|\frac{5\sin 2x}{8x^5} - \frac{5\cos 2x}{4x^4} + \frac{\sin 2x}{4x^3}\right.$$
$$\left.\left. + \frac{\cos 2x}{2x^2} - \frac{8}{3x^2} + \frac{\mathrm{Si}\,(2x)}{x}\right|\right\}$$

$$(3)\quad \overline{H}_h = \left[\frac{(\delta+2)^2}{4}\cos^2\theta + \frac{9\,\delta^2}{8}\right]\left[\frac{\mathrm{Si}\,(2x)}{x} - \frac{\sin^2 x}{x^2}\right] - \left[\frac{9\,\delta^2}{8} + \frac{3\,\delta^2 + 6\,\delta}{4}\cos^2\theta\right]$$
$$\left[\frac{\cos 2x}{2x^2} + \frac{\sin 2x}{4x^3} - \frac{1}{x^2} + \frac{\mathrm{Si}\,(2x)}{x}\right] + \frac{27\,\delta^2}{64}(2\cos^2\theta + 1)\left[\frac{\sin 2x}{8x^5} - \frac{\cos 2x}{4x^4}\right.$$
$$\left. + \frac{\sin 2x}{4x^3} + \frac{\cos 2x}{2x^2} - \frac{4}{3x^2} + \frac{\mathrm{Si}\,(2x)}{x}\right] + \frac{9\,\delta^2\cos\theta}{16}\left[\frac{5\sin 2x}{8x^5} - \frac{5\cos 2x}{4x^4}\right.$$
$$\left. + \frac{\sin 2x}{4x^3} + \frac{\cos 2x}{2x^2} - \frac{8}{3x^2} + \frac{\mathrm{Si}\,(2x)}{x}\right] - \frac{3\,\delta^2 + 6\,\delta}{4}\cos\theta\left[\frac{3\sin 2x}{4x^3} + \frac{\cos 2x}{2x^2}\right.$$
$$\left. - \frac{2}{x^2} + \frac{\mathrm{Si}\,(2x)}{x}\right] + \frac{27\,\delta^2}{64}\left[\frac{35\sin 2x}{24x^5} - \frac{35\cos 2x}{12x^4} - \frac{5\sin 2x}{12x^3} - \frac{\cos 2x}{2x^2} - \frac{32}{9x^2}\right.$$
$$\left. + \frac{\mathrm{Si}\,(2x)}{x}\right]$$

Remarquons, tout d'abord, que nous retrouvons bien : $V_h = H_v$. Nous aurions pu l'admettre *à priori* car cette relation due à KRISHMAN (3) est très générale. Mais, nous avons préféré la vérifier dans ce cas particulier. En faisant $\delta = 0$, on retrouve les formules de DEBYE comme il fallait s'y attendre ; enfin, en faisant tendre $\frac{L}{\lambda'}$ vers 0, on retrouve les formules classiques de la diffusion de la lumière par des petites molécules anisotropes (4).

Fig. 3.

Variation de H_h en fonction de $\sin\frac{\theta}{2}$ pour diverses valeurs de $\frac{L}{\lambda'}$ et $\delta = 0{,}5$.

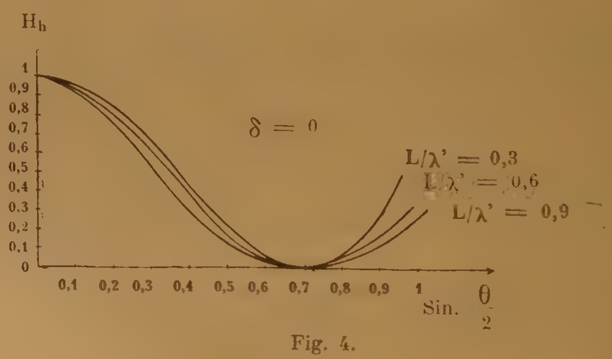


Fig. 4.

Variation de H^h en fonction de $\sin\frac{\theta}{2}$ pour diverses valeurs de $\frac{L}{\lambda'}$ et $\delta = 0$.

Nous donnons aussi les valeurs asymptotiques de V_v, V_h et H_h pour x tendant vers l'infini.

$$V_v \sim \frac{\pi}{16x}\left[8 + 8\,\delta + 11\,\delta^2\right]$$

$$V_h \sim \frac{9\pi\,\delta^2\,[1 - \cos\theta]}{32x}$$

$$H_h \sim \pi\,\frac{27\,\delta^2 - (6\,\delta^2 + 48\,\delta)\cos\theta + (11\,\delta^2 - 16\,\delta + 32)\cos^2\theta}{64x}.$$

Remarquons pour terminer que les trois quantités V_v, H_v et H_h ne sont pas les valeurs absolues de l'intensité de la lumière diffusée par la solution et ne sont connues qu'à un facteur près.

III. — Interprétation.

a) *Représentation des résultats.*
Les formules obtenues étant assez complexes, il faut pour pouvoir discuter les résultats en donner une

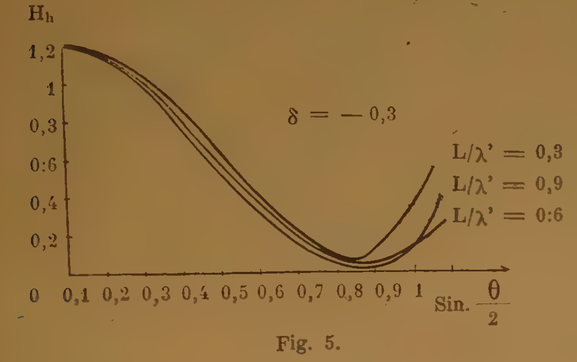


Fig. 5.

Variation de H_h en fonction de $\sin\frac{\theta}{2}$ pour diverses valeurs de $\frac{L}{\lambda'}$ et $\delta = -0{,}5$.

représentation graphique. Comme nous disposons de trois paramètres, la longueur du bâtonnet, l'angle θ et l'anisotropie δ, il est impossible d'en donner une représentation globale et nous avons tracé différentes figures.

La figure 2 représente la variation du rapport $\frac{I_{45}}{I_{135}}$ en fonction de la longueur du bâtonnet et ceci pour différentes valeurs de l'anisotropie. L'intensité totale diffusée qui est égale à la somme $H_h + V_v + 2\,V_h$ est une donnée expérimentale importante et le rapport $\frac{I_{45}}{I_{135}}$ est souvent utilisé pour déterminer les longueurs des bâtonnets. Les courbes montrent que si l'on utilise les valeurs de Debye ($\delta = 0$) pour déterminer la longueur du bâtonnet, on peut être conduit à une erreur importante dès que l'anisotropie du bâtonnet n'est pas négligeable. Enfin, on peut chercher les valeurs asymptotiques de $\frac{I_{45}}{I_{135}}$ quand $\frac{L}{\lambda'}$ tend vers l'infini. Les formules générales (1), (2) et (3) permettent de calculer $\frac{I_\theta}{I_{\pi-\theta}}$ dans ce cas et donnent pour résultat :

$$\frac{I_\theta}{I_{\pi-\theta}} = \operatorname{cotg}\frac{\theta}{2}\,\frac{(32 + 32\,\delta + 107\,\delta^2) + (32 - 16\,\delta + 11\,\delta^2)\cos^2\theta - (42\,\delta^2 + 48\,\delta)\cos\theta}{32 + 32\,\delta + 107\,\delta^2 + (32 - 16\,\delta + 11\,\delta^2)\cos^2\theta + (42\,\delta^2 + 48\,\delta)\cos\theta}$$

et en adoptant pour θ la valeur 45, on obtient pour δ égal à — 0,5, — 0,2, — 0, 0,5, et 1 les valeurs 3,365 — 3,048 — 2,414 — 1,376 — 1,075.

On peut rapprocher le cas du bâtonnet de celui du disque plat pour lequel Oster (5) trouve pour $L \to \infty$ une valeur de $\frac{I_{45}}{I_{135}}$ égale à 5,98.

Les figures 3, 4, 5 et 6 représentent la variation de H_h en fonction de $\sin\frac{\theta}{2}$ pour diverses valeurs de $\frac{L}{\lambda'}$ et de δ.

La figure 7 représente la variation de V_v en fonction de $x = 2\pi\frac{L}{\lambda'}\sin\frac{\theta}{2}$ pour diverses valeurs de δ. Enfin, la figure 8 met en évidence les variations de $\frac{H_v}{\delta^2}$ en fonction de $\sin\frac{\theta}{2}$ pour diverses valeurs du rapport $\frac{L}{\lambda'}$

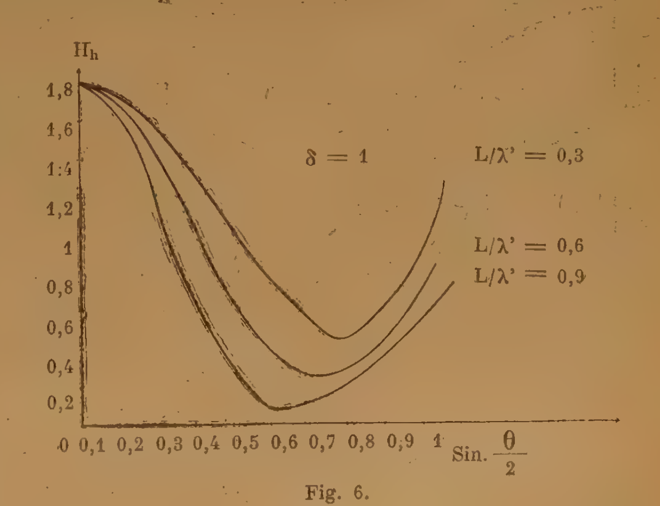


Fig. 6.

Variation de H_h en fonction de $\sin\frac{\theta}{2}$ pour diverses valeurs de $\frac{L}{\lambda'}$ et $\delta = 1$.

Les résultats numériques représentés par ces figures permettent d'étudier la répartition de l'intensité et l'état de polarisation de la lumière diffusée quels que soient $\frac{L}{\lambda'}$, δ et θ.

En particulier, on remarque que la forme de la courbe représentant les variations de H_v en fonction de l'angle θ est indépendante de δ. Ceci donne un procédé rigoureux pour déterminer la valeur de $\frac{L}{\lambda'}$ alors que l'étude des autres composantes permet de déterminer δ et de vérifier l'exactitude des hypothèses qui nous ont permis ce calcul.

b) *Interprétation de l'anisotropie.*

Nous avons introduit pour caractériser le bâtonnet une anisotropie δ et il serait intéressant de pouvoir déterminer cette anisotropie par des méthodes directes. En particulier, il serait tentant d'utiliser les résultats obtenus par les mesures de biréfringence électrique et dynamique (6). Malheureusement, les théories utilisées pour l'interprétation de ces mesures de biréfringence ne sont valables que pour des particules de dimensions petites devant la longueur d'onde de la lumière utilisée ce qui n'est pas notre cas. Malgré cela, il semble qu'une extrapolation qualitative puisse tenir lieu de première approximation et ceci nous conduit à faire la remarque suivante :

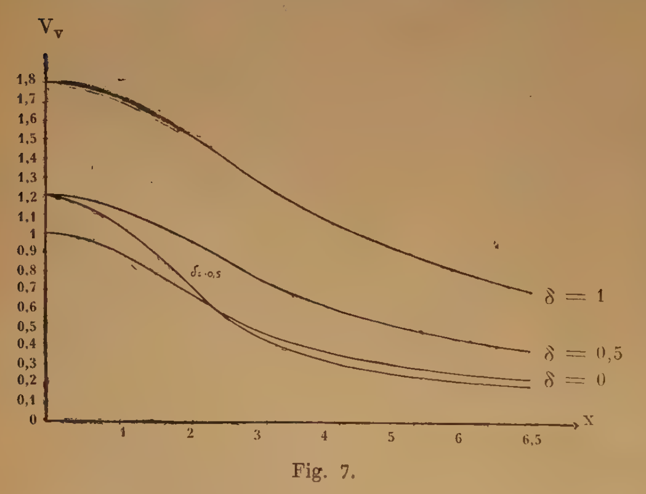


Fig. 7.

Variation de V_v en fonction de x pour diverses valeurs de δ.

On sait qu'une particule isotrope d'allongement notable présente dans le champ électrique une biréfringence par orientation du fait de l'existence des facteurs de forme de MAXWELL (7), c'est-à-dire de l'anisotropie du champ électrique appliqué. Or, il n'y a pas de raison pour que ce fait ne joue pas dans l'étude de la dissymétrie de la lumière diffusée. Cela obligerait d'admettre un facteur δ différent de 0 pour un bâtonnet isotrope et limiterait l'application de la formule de DEBYE au cas très particulier où l'anisotropie de structure du bâtonnet compenserait ce facteur de forme.

IV. — CONCLUSION.

Nous avons essayé de tenir compte de l'influence de l'anisotropie des bâtonnets sur la répartition angulaire de la lumière diffusée. Nous avons ainsi pu montrer que les mesures de dimensions sont, en général, inexactes quand on ne tient pas compte de cette anisotropie. La seule méthode valable serait d'utiliser l'étude de la composante H_v, en fonction de l'angle θ, les autres composantes servant à déterminer l'anisotropie et à vérifier l'exactitude des calculs exposés ci-dessus. En particulier, nous nous proposons d'appliquer cette théorie à l'étude de l'acide thymonucléique car les mesures de biréfringence d'écoulement montrent qu'il possède une anisotropie négative importante. L'un de nous, G. OSTER, a déjà fait quelques mesures sur la répartition angulaire des quatre composantes H_h, H_v, V_h et V_v. Il semble qu'il y ait un assez bon accord

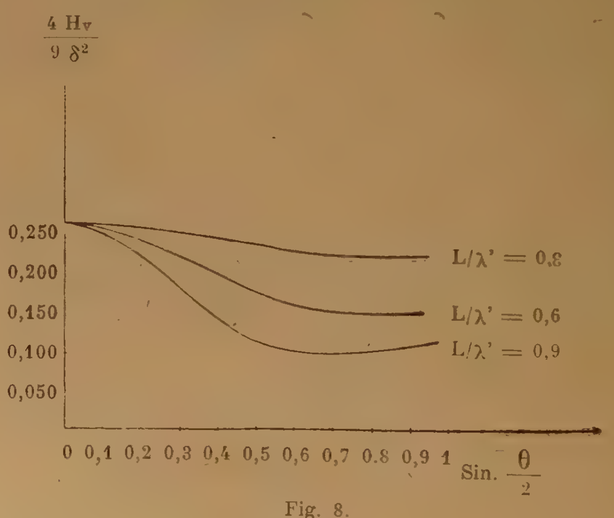


Fig. 8.

Variation de $\frac{4H_v}{9\delta^2}$ en fonction de $\sin\frac{\theta}{2}$ pour diverses valeurs de $\frac{L}{\lambda'}$

entre les résultats obtenus et la théorie. Cependant, les poussières étant un obstacle sérieux à l'obtention de résultats reproductibles, nous nous proposons de reprendre systématiquement cette étude afin d'aboutir à des conclusions sûres.

BIBLIOGRAPHIE

(1) ZIMM (B. H.), STEIN (R.), DOTY (P. M.). — *Polym. Sci.*, **1**, 90 (1945).

(2) HORN (P.), BENOIT (H.), OSTER (G.). — *C. R. Acad. Sci.*, **9**, 810 (1951).

(3) KRISHMAN (R. S.). — *Proc. Ind. Acad. Sci.*, A1, 211, (1934).

(4) CABANNES (J.). — *La diffusion de la lumière.* Presses Universitaires de France (1929).

(5) OSTER (G.). — *Progress in Biophysics*, fig. 2, p. 78, vol. 1, Londres Buttherworth-Springers (1950).

(6) PETERLIN (A.), STUART (H. A.). — *Doppelbrechung insbesondere künstliche Dopplebrechung.* Leipzig (1943).

(7) MAXWELL (J. C.). — *Treatise on electricity and magnetism.* Clarendon Press. Oxford (1873).

EFFET MAXWELL DANS LES SOLUTIONS COLLOIDALES.
CAS DE PARTICULES RIGIDES POLYDISPERSÉES AVEC INTERACTION

par M. JOLY
(Service de Chimie-Physique, Institut Pasteur, Paris)

Biréfringence d'écoulement des systèmes monodispersés avec interaction.

La biréfringence d'écoulement de suspensions de particules rigides a été traitée dans le cas de systèmes monodispersés suffisamment dilués et en absence d'interaction (1, 2, 3). Rappelons que les calculs ont été effectués en faisant les hypothèses suivantes : les propriétés optiques et géométriques ont la même symétrie ellipsoïdale ; pour un champ extérieur constant, la polarisation est homogène dans chaque particule ; le solvant n'est pas orienté par l'écoulement, la plus grande dimension de la particule $2a$ est inférieure à $\lambda/2\pi n$, λ étant la longueur d'onde dans le vide du faisceau incident et n l'indice moyen de la particule. Dans ces conditions, pour chaque valeur p du rapport des axes, il y a une correspondance biunivoque entre l'angle d'extinction χ et le quotient g/D du gradient de vitesse par la constante de diffusion de rotation. Il en est de même pour le facteur d'orientation de la biréfringence Δ. Le calcul numérique de ces correspondances a pu être poussé récemment jusqu'au bout, grâce à l'emploi des grandes machines à calculer électroniques ([4]).

Dans tous les calculs relatifs à l'effet MAXWELL, intervient au premier chef la fonction de répartition en direction des axes des particules ou densité de direction $\rho(\varphi,\theta)$ qui se définit de la façon suivante : si d^2N est le nombre de particules dont les axes de révolution ont leurs directions à l'intérieur de l'angle solide (φ,θ), $(\varphi + d\varphi,\ \theta + d\theta)$, on a par définition $d^2N = N\rho(\varphi,\theta)d\varphi d\theta$, N étant le nombre total de particules ; dans le cas du problème plan, c'est-à-dire lorsque toutes les particules ont leur grand axe dans le plan d'écoulement et que tous les déplacements ont lieu dans ce plan, la définition précédente se réduit à $dN = N\rho\,(\varphi)d\varphi$.

Que devient la théorie de la biréfringence d'écoulement lorsque la concentration, — tout en étant assez faible pour que les distances interparticulaires soient assez grandes pour permettre en première approximation la validité des équations de l'hydrodynamique —, est toutefois suffisamment grande pour que les interactions entre les particules ne soient plus négligeables ?

Nous allons montrer que dans les expressions de χ et Δ, d'éventuelles interactions entre les particules n'interviennent que par l'intermédiaire de la fonction ρ. En effet (I) le tenseur polarisabilité des particules par cm^3 de solution (somme des polarisabilités de chaque particule) peut s'écrire $\gamma_{iK} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \rho\,(\varphi,\ \theta)\ \delta_{iK}\,(\varphi,\ \theta)\ \sin\theta\ d\theta\ d\varphi$ ($i, k =$ 1, 2, 3), les δ_{iK} étant les polarisabilités de chaque particule. Pour que la polarisabilité d'une particule change, il faut une perturbation de sa structure électronique, ce qui implique des interactions intenses et à courte distance (forces de dispersion ou d'induction dipolaire par exemple) et non des interactions à grande distance telles que celles qui correspondent à l'interférence des atmosphères ioniques (du moins en première approximation) et qui semblent être les seules à considérer lorsque les concentrations sont compatibles avec la validité des équations de l'hydrodynamique pour le mouvement des particules. On peut, par conséquent, admettre avec une bonne approximation que les δ_{iK} sont indépendants de la concentration dans les limites considérées et que, par suite, l'expression de γ_{iK} demeure valable en présence d'interactions.

Dans le cas du problème plan γ se réduit à $\gamma = \begin{pmatrix} k_1 - k_2 A & -k_2 B & O \\ -k_2 B & k_1 + k_2 A & O \\ O & O & k_1 \end{pmatrix}$ avec $k_1 = \frac{4}{3}\pi(2\delta_1 + \delta_2)$ et $k_2 = \frac{2}{3}(\delta_1 - \delta_2)$, δ_1 et δ_2 étant les polarisabilités d'une particule suivant l'axe de révolution et un diamètre équatorial. $A = \int_0^{2\pi} \rho\,(\varphi)\cos 2\varphi\ d\varphi$,

$B = \int_0^{2\pi} \rho(\varphi) \sin 2\varphi \, d\varphi$. Si ε est le tenseur diélectrique, on montre, à partir des équations de DRUDE, et en remarquant que k_2^2 est généralement négligeable devant k_1, que $\varepsilon = \begin{pmatrix} \alpha + \beta\Theta & 0 & 0 \\ 0 & \alpha - \beta\Theta & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix}$ avec

$\alpha = 1 - \dfrac{4\pi k_1}{\frac{4\pi}{3} k_1 - 1}$, $\beta = \dfrac{k_2}{(\frac{4\pi}{3} k_1 - 1)^2}$, $\Theta = \sqrt{A^2 + B^2}$

Donc, dans ε les interactions n'interviennent également que par l'intermédiaire de la fonction ρ. Il en est donc de même pour l'angle d'extinction χ et la biréfringence Δ puisqu'on a les relations

$$\operatorname{tg} 2\chi = \frac{B}{A} \quad \text{et} \quad \Delta \# -\frac{\beta}{\sqrt{\alpha}}\Theta$$

Dans le cas du problème spatial, les calculs sont plus difficiles (2, 3, 5), les raisonnements et les résultats sont les mêmes.

Fonction de répartition avec interaction.

Recherchons maintenant comment la fonction ρ est modifiée par les interactions entre les particules. Pour des raisons de commodité de calcul, nous nous limiterons provisoirement au cas du problème plan. Plus particulièrement, nous suivrons un raisonnement parallèle à celui de BOEDER dont nous allons rappeler l'essentiel (1).

Soit φ l'angle de l'axe d'une particule avec la direction d'écoulement et soit $\rho(\varphi)$ la densité de direction. La méthode de BOEDER consiste à évaluer la variation de $dN = N\rho(\varphi)d\varphi$ au cours du temps. Au facteur N près, cette variation est $\dfrac{\partial \rho}{\partial t} d\varphi$. En absence d'interaction entre les particules, la variation de dN se décompose (par application du principe de superposition des petits mouvements) en deux termes, l'un dû à l'écoulement, l'autre au mouvement brownien.

En absence d'écoulement, le nombre de particules dont les axes franchissent la direction φ dans le sens > 0 pendant l'unité de temps sous l'effet du mouvement brownien est (à N près) $-D \dfrac{\partial \rho}{\partial \varphi}$, D étant la constante de diffusion de rotation de chaque particule. Le nombre de particules dont les axes franchissent $\varphi + d\varphi$ dans le sens < 0 est

$$D\left[\frac{\partial \rho}{\partial \varphi} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial \varphi^2} d\varphi\right]$$

L'excédent de particules qui pénètrent dans $d\varphi$ est donc $D \dfrac{\partial^2 \rho}{\partial \varphi^2} d\varphi$ et par suite $\left(\dfrac{\partial \rho}{\partial t}\right)_b = D \dfrac{\partial^2 \rho}{\partial \varphi^2}$.

En absence de mouvement brownien, sous l'effet de l'écoulement de gradient de vitesse g, les axes des particules sont animés d'une vitesse de rotation $\omega_e(\varphi)$, et pendant l'unité de temps, il passe par la direction φ dans le sens > 0 $\rho(\varphi)\omega_e(\varphi)$ particules et par $\varphi + d\varphi$ $\rho(\varphi)\omega_e(\varphi) + \dfrac{\partial}{\partial \varphi}[\rho(\varphi)\omega_e(\varphi)]\, d\varphi$ (ω_e est < 0 et les particules tournent dans le sens < 0). Par suite, l'excédent de particules pénétrant dans $d\varphi$ par unité de temps est $-\dfrac{\partial}{\partial \varphi}(\rho\,\omega_e)\, d\varphi$, et $\left(\dfrac{\partial \rho}{\partial t}\right)_e = -\dfrac{\partial(\rho\,\omega_e)}{\partial \varphi}$.

En régime permanent $\dfrac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ et la fonction de répartition d'orientation est intégrale de $D \dfrac{\partial^2 \rho}{\partial \varphi^2} - \dfrac{\partial(\rho\,\omega_e)}{\partial \varphi} = 0$, avec la condition $\int_0^{\pi} \rho\, d\varphi = 1$.

Dans le cas qui nous intéresse, il y a lieu d'ajouter un troisième terme dû aux interactions entre les particules. Par suite de leur charge, les particules voisines se repoussent et tendent à se disposer parallèlement les unes aux autres. Par suite, en absence de mouvement brownien et d'écoulement, les particules de direction φ prennent une vitesse angulaire ω_i et il y correspond dans $d\varphi$ un accroissement de $-\dfrac{\partial}{\partial \varphi}(\rho\,\omega_i)\, d\varphi$ particules par unité de temps. Le terme supplémentaire dans l'équation de BOEDER est donc $\left(\dfrac{\partial \rho}{\partial t}\right)_i = -\dfrac{\partial(\rho\,\omega_i)}{\partial \varphi}$ et par suite la densité de direction est intégrale de l'équation $D \dfrac{\partial^2 \rho}{\partial \varphi^2} - \dfrac{\partial(\rho\,\omega_e)}{\partial \varphi} - \dfrac{\partial(\rho\,\omega_i)}{\partial \varphi} = 0$. Pour obtenir une estimation approchée de ω_i, nous procéderons de la façon suivante (6) :

En absence de mouvement brownien et d'écoulement, une particule initialement écartée du parallélisme par rapport à ses voisines (dans un même plan) prend un mouvement de vitesse angulaire $\omega(\theta)$ telle que $\dfrac{1}{2} I\omega^2(\theta) = W_m - W(\theta)$, I étant le moment d'inertie de la particule autour d'un axe

perpendiculaire au plan de son mouvement et passant par son centre de gravité, $W(\theta)$ l'énergie potentielle du système formé par la particule considérée (lorsqu'elle est orientée suivant la direction θ) et l'ensemble de ses voisines (pratiquement limité aux voisines immédiates) et W_m la valeur maximum de $W(\theta)$ au cours du mouvement de la particule. On a $|\omega(\theta)| = \sqrt{\frac{2}{I}} \sqrt{W_m - W(\theta)}$. On ne connaît pas les positions relatives des particules immédiatement voisines ; par suite, on ne peut pas savoir quelle sera la valeur exacte $\omega(\varphi)$ de $\omega(\theta)$ lorsque la particule passe par la direction φ ; mais, à priori, si W_0 est la valeur minimum de $W(\theta)$, toutes les valeurs de $\omega(\theta)$ compatibles avec W_m et W_0 sont également possibles lorsque l'axe de la particule prend la direction φ, on peut donc prendre pour $|\omega(\varphi)|$ d'une particule, la valeur moyenne de $|\omega(\theta)|$, soit $|\omega(\varphi)| = \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{I}} \sqrt{W_m - W_0}$.

Cette valeur de $|\omega(\varphi)|$ correspond à une particule pour laquelle W_m et W_0 sont bien définis. On peut admettre en première approximation que W_0 est en moyenne le même pour toutes les particules. Par contre, les W_m varient d'une particule à l'autre et dépendent de l'écart maximum, au cours du mouvement, de la direction de la particule considérée par rapport aux directions des particules voisines. Toutes les valeurs de W_m sont donc possibles entre W_0 et une valeur maximum W_M, leur répartition étant donnée par la relation de BOLTZMANN. Il en résulte que la valeur moyenne de $|\omega(\varphi)|$ est $\overline{|\omega(\varphi)|} = \frac{2\sqrt{2}}{3kT\sqrt{I}} \times \frac{1}{e^{-\frac{W_0}{kT}} - e^{-\frac{W_m}{kT}}} \int_{W_0}^{W_M} e^{-\frac{W_m}{kT}} \sqrt{W_m - W_0}\, dW_M$. En posant $\Psi = \frac{W_m - W_0}{kT}$ il vient $\overline{[\omega(\varphi)]} = \frac{4}{3}\sqrt{\frac{2kT}{I}}\, F(\Psi)$ avec $F(\Psi) = \frac{1}{1 - e^{-\psi}} \int_0^{\sqrt{\Psi}} e^{-x^2} x^2 dn$. $F(\Psi)$ croît régulièrement de 0 à 0,444 lorsque Ψ croît de 0 à ∞ et pour les faibles valeurs de Ψ, $F(\Psi) \sim \frac{1}{3}\sqrt{\Psi}$.

Si la moyenne de la vitesse angulaire due aux interactions est $|\omega(\varphi)|$ pour une particule quelconque orientée suivant φ, certaines particules tournent vers les φ croissants et les autres vers les φ décroissants. La répulsion entre les particules chargées tendant à les rendre parallèles, on peut admettre que la rotation se fera en moyenne dans un sens tel que le degré de parallélisme des particules augmente, donc vers les ρ croissants ; en d'autres termes, la probabilité pour que la rotation se fasse à droite ou à gauche de φ est proportionnelle à la densité d'orientation à droite ou à gauche de φ. Par suite, la vitesse moyenne apparente de l'ensemble des $\rho d\varphi$ particules orientées entre φ et $\varphi + d\varphi$ peut s'écrire $\omega_i = \xi\, \overline{|\omega(\varphi)|}\, \frac{\frac{\partial\rho}{\partial\varphi}}{\rho}$, ξ étant une constante > 0 indépendante de φ en première approximation.

La fonction de répartition des densités de direction est donc une intégrale de l'équation $\left[D - \xi\, \overline{|\omega(\varphi)|}\right] \frac{\partial^2\rho}{\partial\varphi^2} - \frac{\partial(\rho\omega_e)}{\partial\varphi} = 0$, équation qui ne diffère de celle de BOEDER que par la substitution à D de l'expression $D' = D - \frac{4}{3}\xi\sqrt{\frac{2kT}{I}}\, F(\Psi)$. On peut estimer ξ de la façon suivante : pour Ψ très grand, l'interaction entre les particules serait telle que l'orientation de la solution serait totale dès les plus petits gradients de vitesse, toutes les particules étant pratiquement parallèles et le mouvement brownien devenant négligeable ; tout se passerait donc comme si la constante de diffusion de rotation apparente D' était nulle. En faisant $D' = 0$, il vient $\xi = \frac{3\sqrt{I}\, D}{1{,}776\sqrt{2kT}}$ d'où $D' = D\,[1 - 2{,}25\, F(\Psi)]$. Il résulte des calculs précédents que la fonction de répartition en présence d'interaction ne diffère de la fonction de répartition en absence d'interaction que par la substitution de D' à D. J'ai montré ailleurs [6] que cette conclusion était justifiée par l'invariance de $\omega_e(\varphi)$ avec la concentration et que les raisonnements précédents s'étendaient avec une approximation suffisante au cas du problème spatial tant que les concentrations ne dépassent pas quelques %.

Tout se passe comme si la constante de diffusion de rotation des particules devenait plus petite du fait de leurs interactions, donc comme si les particules devenaient plus grandes. Il en résulte que les déterminations de taille de particules faites par biréfringence d'écoulement peuvent conduire à des valeurs erronées si on n'a pas soin d'extrapoler à c nul.

Par contre, nous pouvons déduire des valeurs expérimentales de la constante de diffusion de rotation apparente un ordre de grandeur satisfaisant pour Ψ et par suite, pour U ($U = \Psi kT$), barrière de

potentiel que doit franchir une particule pour tourner de 180° autour d'un axe passant par son centre de gravité et perpendiculaire au plan d'écoulement. Des exemples de calcul d'interaction ont été donnés et j'ai montré (6) que les très fortes interactions que l'on observe très fréquemment, même pour des concentrations extrêmement petites, correspondent à une limitation du degré de désordre de la solution au repos. Il y correspond le fait qu'en absence d'écoulement, il n'y a, à chaque instant, qu'un nombre limité de particules susceptibles d'effectuer spontanément, sous l'effet de l'agitation thermique, une rotation autour de leur centre de gravité. J'ai montré (6) que la proportion de particules susceptibles de tourner librement est égale à $\Pi = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{\Psi}} e^{-x^2} dx$. Π décroît régulièrement de 1 à 0 lorsque Ψ varie de 0 à ∞ et, pour les petites valeurs, de Ψ, $\Pi = 1 - 1{,}127 \sqrt{\Psi}$.

Systèmes polydispersés sans interaction.

Dans tout ce qui précède, nous avons considéré uniquement des systèmes dont toutes les particules sont de même taille. Voyons ce qui se passe lorsqu'il n'en est plus ainsi. Sadron a établi (6) les équations qui donnent dans le cas du problème plan et en absence d'interaction l'angle d'extinction χ et la biréfringence Δ des systèmes polydispersés contenant des particules de type 1, 2,..., i,... avec les concentrations c_1, c_2,..., c_i,... Ces équations sont $\operatorname{tg} 2\chi = \frac{\Sigma_i\ \delta_i \sin 2\chi_i}{\Sigma_i\ \delta_i \cos 2\chi_i}$ et $\Delta^2 = (\Sigma_i\ \delta_i \sin 2\chi_i)^2 + (\Sigma_i\ \chi_i \cos 2\chi_i)^2$, χ_i et δ_i étant l'angle d'extinction et la biréfringence correspondant aux particules de type *i* du système si elles étaient seules. L'établissement de ces équations suppose, en plus des hypothèses faites pour traiter le cas des systèmes monodispersés sans interaction et que nous avons rappelées au début de cet article, que chaque constituant s'oriente comme s'il était seul, que dans chaque milieu monodispersé la direction d'orientation moyenne est également une direction de ligne neutre et que l'indice moyen de la solution totale non orientée et ceux des solutions composantes sont pratiquement égaux à celui *n* du solvant. Par contre, aucune hypothèse particulière n'est faite sur *g* (dans le domaine de validité des relations de l'hydrodynamique).

J'ai montré (6, 7) que dans le cas de particules qui ne diffèrent que par la taille, en particulier dans le cas de bâtonnets allongés, on peut calculer complètement tg 2χ si on connaît les constantes de diffusion D_i des diverses particules. En effet, si on pose $\sigma_i = \frac{g_i}{D_i}$, $p_i = \frac{a_i}{b_i}$, on peut écrire $\chi_i = X(\sigma_i, p_i)$ et $\delta_i = c_i \frac{2\pi(G_1 - G_2)_i}{n} Y(\sigma_i, p_i)$. Le calcul de X et Y (4) montre que pour $p_i > 10$, on peut remplacer X et Y par les valeurs moyennes $\overline{X}(\sigma_i, p_i) = H(\sigma_i)$ et $\overline{Y}(\sigma_i, p_i) = h(\sigma_i)$. En outre, sur l'expression générale de $(G_1 - G_2)_1$ (2), on voit que lorsque h_i est grand $\frac{2\pi(G_1 - G_2)_i}{n}$ se réduit en première approximation à $\frac{(n_1^2 - n_2^2)_i}{2n}$ et on peut écrire $\delta_i = c_i \frac{(n_1^2 - n_2^2)_i}{n} h(\sigma_i)$. Comme les particules considérées sont toutes de même nature, $n_1^2 - n_2^2$ est le même pour toutes et $\delta_i = \frac{n_1^2 - n_2^2}{2n} c_i\, h(\sigma_i)$, d'où finalement $\operatorname{tg} 2\chi = \frac{\Sigma_i\ c_i\, h(\sigma_i) \sin 2H(\sigma_i)}{\Sigma_i\ c_i\, h(\sigma_i) \cos 2H(\sigma_i)}$, les fonctions *H* et *h* ayant été calculées une fois pour toutes (4). (On obtient le même résultat dans le cas de particules très aplaties $(p_i > \frac{1}{10})$). La connaissance des c_i et des D_i permet de calculer $\chi(g)$ pour chaque valeur de *g*. Si le système était monodispersé, il y correspondrait une valeur de σ, donc de *D*. Nous pouvons donc définir pour chaque valeur de *g* une constante de diffusion de rotation équivalente D (g) ; elle est égale, par définition, à la constante de diffusion de rotation des particules d'un système monodispersé infiniment dilué qui, dans les mêmes conditions d'écoulement, donnerait la même valeur de χ que le système polydispersé étudié.

La construction des courbes l(g) des longueurs moyennes apparentes en fonction du gradient de vitesse pour un grand nombre de distributions de tailles, soit arbitraires, soit empruntées à la littérature, a permis d'établir (6, 7) des relations empiriques grâce auxquelles on peut calculer la longueur moyenne l_f des particules (cette longueur moyenne l_f est, par définition, la longueur des particules de fréquence maximum dans le système étudié) à partir des valeurs de la longueur pour deux valeurs données du gradient de vitesse. Nous avons surtout utilisé la relation suivante : $l_f \# \frac{l_{400} + l_{1200}}{2} - 1{,}310^4 \frac{l_{400} - l_{1200}}{l_{400} + l_{1200}}$ (l_{400} et l_{1200} étant les longueurs apparentes pour $g = 400\ sec^{-1}$ et $g = 1.200\ sec^{-1}$, toutes les longueurs étant exprimées en A°) dont nous avons vérifié la validité par comparaison avec la mesure directe des

tailles sur les clichés obtenus à l'aide du microscope électronique [8].

La taille des particules les plus fréquentes dans un système polydispersé donné ne suffit pas pour le définir complètement, il faut, en outre, connaître son degré de polydispersion. Si π est le pourcentage de particules de longueur l dans la solution étudiée, construisons la courbe $\pi(l)$. Lorsque cette courbe ne présente qu'une seul pic, elle est d'autant plus écrasée sur l'axe des l que la solution est plus polydispersée. Par suite, si par un changement d'échelle sur l'axe des π nous construisons toutes les courbes $\pi(l)$ de façon que les maxima soient sur une même parallèle à l'axe des l, les aires comprises entre ces courbes et l'axe des l seront d'autant plus grandes que les solutions seront plus polydispersées et on pourra évaluer le degré de polydispersion des sytèmes par la valeur Σ de cette aire (le maximum de $\pi(l)$ étant pris égal à l'unité). Considérons maintenant le cas où les courbes $\pi(l)$ ont plusieurs sommets. Faisons comme précédemment égal à 1 le maximum absolu de la courbe $\pi(l)$ (pic le plus élevé). L'accroissement de la polydispersion lorsqu'on passe d'une solution à une autre peut se manifester de deux façons différentes : ou bien les pics deviennent plus larges, la courbe $\pi(l)$ s'étale et l'aire Σ augmente, ou bien les pics deviennent plus nombreux sans qu'il y ait variation notable de Σ (remarquons qu'à la limite, on pourrait distinguer une polydispersion de « bande » et une polydispersion de « raies »). Pour tenir compte de ces divers cas, on est conduit à prendre pour évaluer le degré de polydispersion d'une suspension de grosses particules le produit de l'aire Σ par le nombre N des pics de la courbe $\pi(l)$, $P = N\Sigma$. Ce choix, en apparence arbitraire, est justifié par le fait suivant : si, dans le cas de bâtonnets allongés, on se donne *à priori* plusieurs courbes de répartition de tailles, toutes différentes par la forme ou le nombre de pics, mais telles que le produit $N\Sigma$ soit constant et que l_f ait la même valeur pour toutes et si on construit, comme nous l'avons indiqué plus haut, les courbes correspondantes $l(g)$ des longueurs moyennes apparentes données par la biréfringence d'écoulement, on constate que toutes ces courbes sont extrêmement voisines les unes des autres (les écarts entre elles sont de l'ordre des erreurs de mesure en biréfringence d'écoulement). On peut donc dire qu'au point de vue de la biréfringence d'écoulement, la polydispersion des systèmes n'intervient que par le produit $N\Sigma$ qui, de ce fait, peut la définir.

Par un procédé analogue à celui que nous avons utilisé pour établir une relation empirique donnant la longueur moyenne des particules, nous avons établi [8] des formules empiriques, qui donnent une assez bonne évaluation de la polydispersion des systèmes, définie comme nous venons de l'indiquer. Nous avons surtout utilisé la relation $P \# 10^{-3} (l^2_{400} - l^2_{1200})$. Sa vérification par la microscopie électronique montre qu'elle est satisfaisante sans toutefois avoir la précision de celle qui nous donne l_f.

Systèmes polydispersés avec interaction.

Voyons maintenant ce que deviennent ces relations lorsqu'il y a interaction entre les particules d'un système polydispersé.

Les calculs de Sadron montrent que les équations de polydispersion restent valables s'il y a interaction entre les particules, à condition que les concentrations demeurent suffisamment faibles pour que l'indice moyen de la solution totale non orientée, et ceux des composantes soient pratiquement égaux à celui du solvant, et pour que les termes d'ordre supérieur soient négligeables. Nous admettrons que ces conditions sont satisfaisantes. On peut alors écrire $\mathrm{tg}\, 2\chi' = \frac{\Sigma_i\, \delta'_i \sin 2\chi'_i}{\Sigma_i\, \delta'_i \cos 2\chi'_i}$, $\Delta'^2 = (\Sigma_i\, \delta'_i \sin 2\chi'_i)^2 + (\Sigma_i\, \delta'_i \cos 2\chi'_i)^2$, χ'_i et δ'_i étant l'angle d'extinction et la biréfringence correspondant aux particules de type i si elles étaient seules, mais soumises aux mêmes interactions que dans le système polydispersé. En particulier, dans le cas de particules de même nature et de même type, très allongées ou très aplaties, on a $\mathrm{tg}\, 2\chi' = \frac{\Sigma_i\, c_i\, h(\sigma'_i) \sin 2H(\sigma'_i)}{\Sigma_i\, c_i\, h(\sigma'_i) \cos 2H(\sigma_i)}$. Précisons la signification des σ'_i.

Si les particules i étaient seules, il leur correspondrait la barrière de potentiel U_i et le paramètre d'interaction Ψ_i ; du fait de la présence de particules de tailles différentes, ces grandeurs sont remplacées par U'_i et Ψ'_i (non directement calculables ou mesurables). On peut donc considérer pour chaque espèce i de particules, une constante de diffusion de rotation apparente dans le mélange définie par $D'_i = D_i[1 - 2{,}25\, F(\Psi'_i)]$ et à laquelle correspond $\sigma'_i = \frac{\sigma_i}{1 - 2{,}25\, F(\Psi'_i)}$. Si on se limite aux petites valeurs de g, il vient $D' = \Sigma_i \frac{c_i}{D_i[1 - 2{,}25\, F(\Psi'_i)]} \times \left(\Sigma_i \frac{c_i}{D^2_i[1 - 2{,}25\, F(\Psi'_i)]^2}\right)^{-1}$. Si, en première approximation, on envisage une valeur moyenne de l'interaction pour toutes les espèces de particules $[\Psi] = \Psi'_i$, on peut écrire $D' \# D[1 - 2{,}25\, F([\Psi])$. La relation entre D′ et D est donc de la même forme qu'il y ait ou non polydispersion. On peut donc, en première approximation, déduire des constantes de

diffusion de rotation apparentes équivalentes pour g petit, la valeur moyenne des interactions entre les particules ou interaction équivalente dans un système polydispersé. J'ai montré (6) que quel que soit g, on pouvait déterminer cette valeur moyenne de l'interaction à partir de la valeur de l'angle d'extinction si on connaît la distribution de taille et tant que les interactions ne sont pas trop intenses (possibilité de négliger les termes d'ordre supérieur). J'ai montré également que dans les mêmes conditions l'existence d'interactions dans les systèmes polydispersés a pour effet de favoriser les particules les plus petites et cela d'autant plus que le gradient de vitesse est plus petit.

Lorsqu'il y a interaction dans un système polydispersé, tout se passe en gros comme si toutes les particules devenaient plus grandes (les D_i remplacés par les $D'_i = D_i[1 - 2{,}25\ F(\Psi_i')]$) sans qu'il soit possible d'expliciter simplement la relation entre les deux constantes $D'(g)$ et $D(g)$ lorsque le gradient de vitesse n'est pas petit. Si on s'en tient en première approximation à la valeur moyenne de l'interaction et qu'on la suppose assez faible, on a $D'_i \# D_i \times [1 - 2{,}25\ F([\Psi'])]$. Si, dans ce cas, nous considérons la courbe de distribution des tailles des bâtonnets allongés $\pi(l)$, tout se passe comme si elle était remplacée par la courbe $\pi(l')$ qui se déduit de la précédente en multipliant les abscisses par $1 + 0{,}75\ F([\Psi'])$. Il en résulte que $l'_f \# l_f [1 + 0{,}75\ F([\Psi'])]$ et $P' \# P \times [1 + 0{,}75\ F([\Psi'])]$. Il en résulte que les relations empiriques donnant la taille moyenne et le degré de polydispersion que nous avons établies plus haut donnent, quand on les applique à des systèmes polydispersés avec interaction, la taille moyenne et la polydispersion d'un système fictif dont la courbe de distribution de taille serait $\pi(l')$ au lieu de $\pi(l)$.

Il en résulte que les mesures de biréfringence d'écoulement et leur extrapolation à concentration nulle pour les systèmes polydispersés de bâtonnets avec interaction permettent de déterminer, tout au moins en première approximation, la taille des particules de fréquence maximum, le degré de polydispersion du système et la valeur moyenne de la barrière de potentiel que doit franchir une particule du système pour tourner de 180° autour de son centre de gravité.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Boeder. — *Z. f. Phys.*, **75** (1932), 258.
(2) A. Peterlin et H. A. Stuart. — *Z. f. Phys.*, **112** (1939), 1 et 129.
(3) O. Snellmann et Y. Bjornstahl. — *K. Beih.*, **52** (1941), 402.
(4) H. A. Scheraga, J. T. Edsall et J. Orten Gadd. — Double refraction of flow and dimensions of large asymetrical molecules (septembre 1949).
(5) Ch. Sadron. — *J. de Phys.*, **8** (1937), 481 et **9** (1938), 381.
(6) M. Joly. — *J. de Phys.* (à paraître).
(7) M. Joly. — *Biochem. et Biophys. Acta* (à paraître).
(8) M. Joly. — *Trans. Farad. Soc.* (à paraître).

EFFET MAXWELL
DANS LES SOLUTIONS MACROMOLÉCULAIRES CONCENTRÉES

par R. SIGNER et B. SCHMIDLI
Institut de Chimie, Berne.

Comme le prouvent de nombreux travaux, les propriétés physico-chimiques des solutions diluées de macromolécules sont aujourd'hui assez bien connues.

Quant aux solutions concentrées, on vient de se mettre à étudier leur comportement physico-chimique. Les premiers travaux ont été fait à l'aide de l'ultracentrifugeuse ; des mesures de sédimentation ont donné, en effet, des résultats intéressants et assez clairs ([1]). Il paraissait intéressant de mesurer, comme autre propriété physico-chimique, la biréfringence d'écoulement. Le travail rapporte quelques expériences préliminaires faites sur les solutions de polystyrène d'une part et de nitrocellulose de l'autre. Il s'agit de mesures de l'angle d'orientation et de la biréfringence en fonction du gradient. Tous les travaux ont été fait avec l'instrument décrit antérieurement ([2]). Pour connaître l'influence de la masse moléculaire, on a mesuré, pour chacune des deux substances mentionnées, la biréfringence d'une préparation d'un poids moléculaire relativement bas et d'une préparation d'un poids moléculaire relativement élevé.

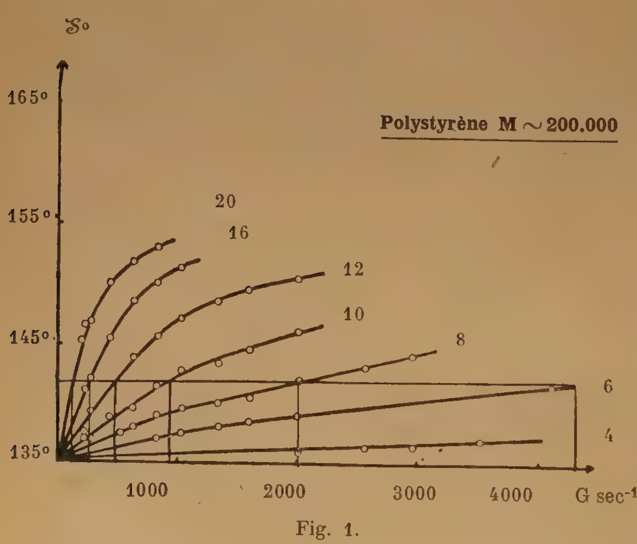


Fig. 1.

Les préparations n'ont été ni longuement fractionnées, ni analysées avec soin, car il s'agissait de mesures préliminaires. Les concentrations des solutions ont été choisies aussi grandes que la méthode le permettait. La limite supérieure de la viscosité était de 10 Poises environ.

La figure 1 rapporte les angles d'orientation des solutions de polystyrène du poids moléculaire 200'000 dans du toluène. Les différentes courbes résultent de différentes concentrations de polystyrène, celles-ci allant de 4 à 20 g par 100 ccm de solution.

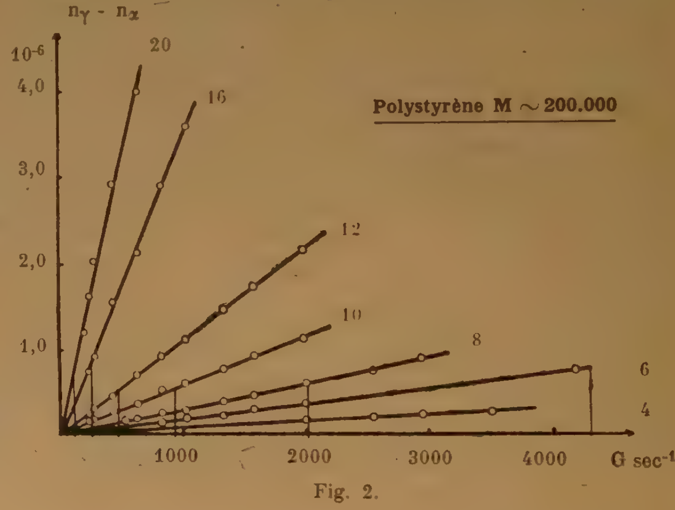


Fig. 2.

La figure 2 démontre les valeurs de la biréfringence d'écoulement des mêmes solutions.

Les solutions de polystyrène à poids moléculaire élevé (700'000), contenaient de 0,5 à 8 g par 100 ccm. Les angles d'orientation mesurés dans ces solutions sont sensiblement plus grands que dans les solutions contenant la même quantité du produit à poids moléculaire relativement bas.

Quant aux valeurs de la biréfringence, les mesures faites ne livrent plus des lignes droites, mais des lignes légèrement courbées vers la gauche.

De la nitrocellulose à petite masse (poids moléculaire 60'000) des solutions contenant de 1 à 5 g du

(1) R. Signer et H. Egli. — *Rec. trav. chim.*, Pays-Bas, T. **69**, 45 (1950).
(2) A. Wissler. — *Thèse*, Berne (1941).

produit ont été mesurées. Les résultats ressemblent de près à ceux obtenus avec les solutions de polystyrène.

Les solutions de nitrocellulose à poids moléculaire élevé (750 000) contenaient de 0,03 à 0,2 g du produit par 100 ccm. Les angles d'orientation ne se distinguent que pour les petites valeurs de G. Pour les plus grandes valeurs l'angle d'orientation converge sur 180°.

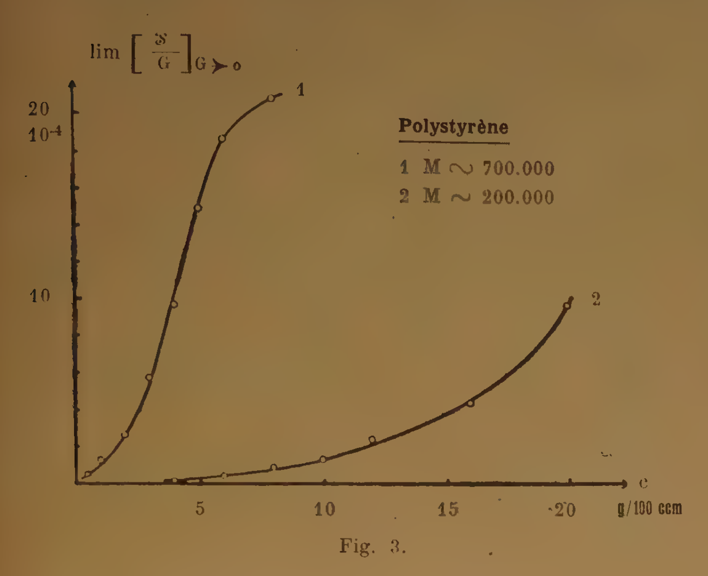


Fig. 3.

Les figures 3 et 4 montrent les tangentes des courbes d'orientation à l'origine pour les deux préparations de polystyrène et le produit de nitro-

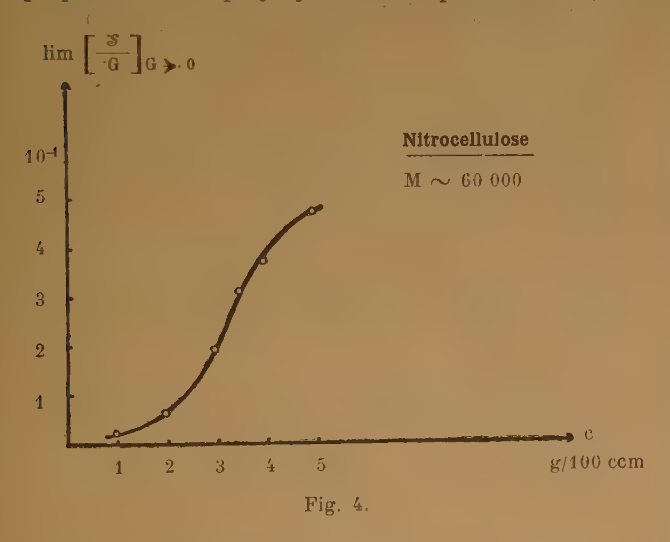


Fig. 4.

cellulose à petite masse. Dans le cas de la nitrocellulose à poids moléculaire élevé, les angles d'orientation n'ont pas pu être mesuré avec une exactitude suffisante.

Les trois courbes se ressemblent. La pente des courbes augmente d'abord lentement, puis de plus en plus vite. On remarque que l'orientation du polystyrène à poids moléculaire élevé est sensiblement plus grande que celle du produit de petite masse.

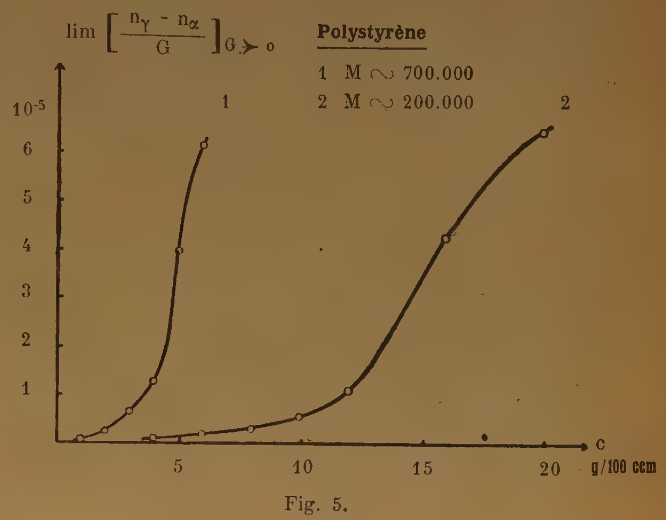


Fig. 5.

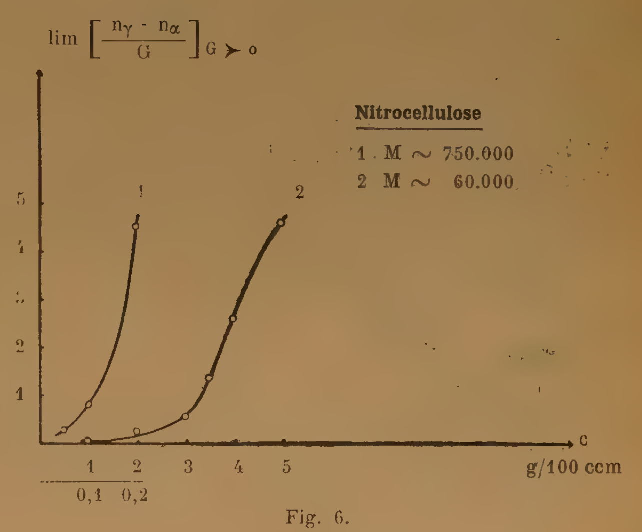


Fig. 6.

Les figures 5 et 6 rapportent les valeurs $\lim \left[\frac{n\gamma - n\alpha}{G}\right]_{G \to 0}$ en fonction de la concentration. Pour les quatres produits, l'augmentation est d'abord lente, puis s'accélère de plus en plus. Les mesures de viscosité pour des gradients correspondants aux mesures optiques ne sont pas encore terminées. Avec les résultats qu'elles fourniront, il sera possible de discuter l'existence de relations entre les propriétés optiques d'une part, la viscosité et la concentration de l'autre.

On propose l'interprétation suivante des résultats des mesures optiques sur les deux produits de polystyrène et sur la préparation de nitrocellulose de petite masse.

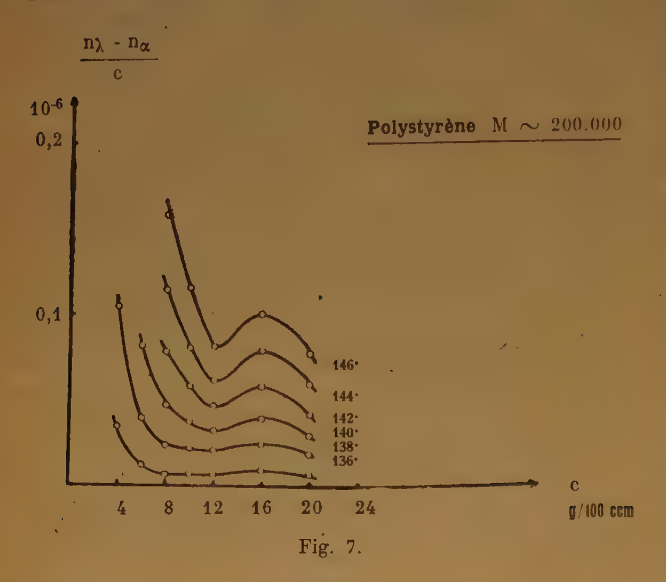


Fig. 7.

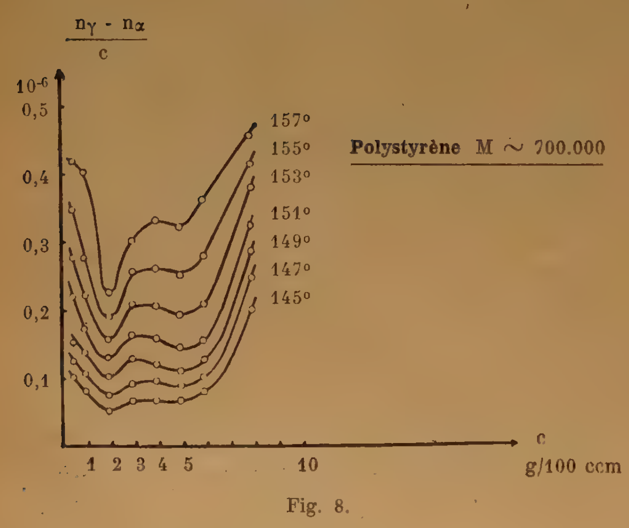


Fig. 8.

Pour chacune de ces trois substances, on détermine les gradients qui fournissent des angles d'orientation identiques pour les différentes concentrations des solutions (fig. 1). D'autre part, il est possible, à l'aide des courbes $n\gamma - n\alpha$, de donner, pour chaque concentration les valeurs de la biréfringence que l'on trouve pour une certaine valeur de l'angle d'orientation (fig. 2). Ensuite, on divise ces valeurs par la concentration. Il en résulte une valeur $\frac{n\gamma - n\alpha}{c}$ correspondant à une concentration égale à l'unité et valable pour des conditions d'écoulement donnant des angles d'orientation identiques. Les figures 7, 8 et 9 fournissent ces valeurs en fonction de la concentration pour différents angles d'orientation.

On remarque que les courbes se ressemblent pour les trois préparations macromoléculaires citées plus haut.

On obtient des courbes avec un minimum.

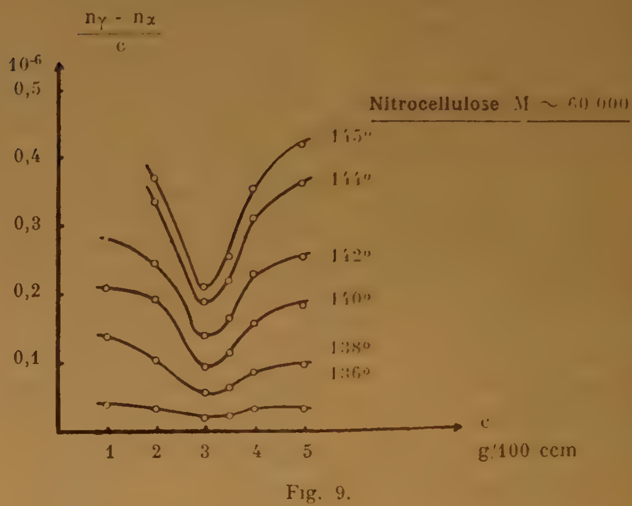


Fig. 9.

Ce procédé démontre que la biréfringence d'écoulement est un phénomène plutôt compliqué, aussitôt que les concentrations sont choisies plus grandes.

Il semble être possible de faire, à l'aide de ces mesures, des indications sur la forme des macromolécules en solutions et ses variations qui résultent d'un changement de la concentration ou du gradient d'écoulement.

Berne, Institut de Chimie de l'Université.

LA FLUORESCENCE DES POLYSTYROLÈNES

I. — Etude de la polarisation de la lumière de fluorescence de Polystyrolènes sous l'action d'un inhibiteur de fluorescence

par E. HEINTZ

Centre d'Etudes de Physique Macromoléculaire,
Institut de Physique Strasbourg.

RÉSUMÉ

Il est montré que la polarisation de la lumière fluorescente de polystyrolènes, en fonction de la concentration d'un inhibiteur de fluorescence, suit la même loi que la polarisation de solutions de micromolécules fluorescentes. Cependant, avec la particularité, qu'elles donnent la même polarisation fondamentale que le styrolène. Il semble que du point de vue de la fluorescence, les molécules de polystyrolènes soient composées de centres fluorescents constitués par les éléments monomères. Cette hypothèse se trouve confirmée par une étude comparative avec la polarisation de l'éthylbenzène et surtout par l'étude de la constante d'inhibition.

L'auteur montre encore qu'on doit tenir compte pour la détermination correcte de la constante d'inhibition, de l'absorption lumineuse de l'inhibiteur dans le domaine des longueurs d'ondes excitatrices employées.

Presque toutes les substances fluorescentes en solution émettent, lorsqu'elles sont excitées par de la lumière polarisée de longueur d'onde appropriée, en direction perpendiculaire au vecteur électrique incident, de la lumière fluorescente partiellement polarisée. Le degré de polarisation p est donné par la formule de F. PERRIN [1].

$$(1) \qquad \frac{1}{p} = \frac{1}{p_o} + \left[\frac{1}{p_o} - \frac{1}{3}\right] \frac{R\,T}{V\,\eta}\,\tau$$

(p_o = polarisation fondamentale, R = Cte des gaz, T = température, V = volume moléculaire, η = viscosité du solvant, τ vie moyenne de la molécule fluorescente).

Tout changement au sein de la solution modifiant les chocs de deuxième espèce entre molécules excitées et non excitées entraîne une variation de la vie moyenne τ. Le rendement lumineux ρ est lié à la vie moyenne par la relation :

$$(2) \qquad \rho = \frac{\tau}{\tau_o}$$

due également à F. PERRIN [1], τ_o étant la vie moyenne en l'absence de chocs.

En ajoutant à une solution fluorescente de vie moyenne τ_1 un inhibiteur de fluorescence, le rendement lumineux ρ_1 diminue, il devient égal à ρ et la vie moyenne devient τ. Le rendement relatif $\rho_r = \frac{\rho}{\rho_1}$ sera d'après l'équation (2) égal à $\frac{\tau}{\tau_1}$. La vie moyenne τ est donc égale à $\tau = \rho_1\tau_1$.

En introduisant cette valeur de τ dans l'équation (1), on obtient :

$$(3) \qquad \frac{1}{p} = \frac{1}{p_o} + \left[\frac{1}{p_o} - \frac{1}{3}\right] \frac{R\,T}{V\,\eta}\,\rho_r\,\tau_1$$

Cette équation relie le rendement relatif ρ_r obtenue par l'addition d'un inhibiteur à la solution, à la polarisation de la solution. Les valeurs de $\frac{1}{p}$ représentent d'après (3) une droite en fonction de ρ_r.

Lorsque ρ_r tend vers zéro, ou quand la viscosité de la solution devient infiniment grande, $\frac{1}{p}$ devient égal à $\frac{1}{p_o}$. La polarisation fondamentale est donc la polarisation de la molécule fluorescente lorsqu'elle n'est soumise à aucun choc. C'est une constante qui caractérise la molécule fluorescente.

Lorsqu'on a à faire, non plus à une solution de petites molécules ordinaires, mais à une solution de macromolécules fluorescentes, il est d'un certain intérêt de savoir si ces grandes molécules suivent également la formule (3) et quelle est la grandeur de la polarisation fondamentale de ces grandes molécules. A cet effet, nous avons fait une étude comparative de la polarisation de la fluorescence de quelques polystyrolènes avec le styrolène.

1°) **Dispositif expérimental.** — Les polystyrolènes présentant une fluorescence dans la région bleue du

spectre, nous avons employé pour l'étude de la polarisation le dispositif suivant (v. fig. 1).

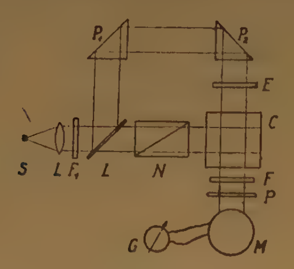


Fig. 1.

La lumière d'une lampe à vapeur de mercure sous haute pression S P 500 est rendue parallèle à l'aide de la lentille L. Elle traverse un filtre de Wood arrêtant toute longueur d'onde visible inférieure à 400 mμ (sauf une très faible partie dans le rouge, mais qui est inactif et ne gêne pas les mesures). Le nicol N est orienté de telle façon que le vecteur électrique de la lumière incidente est perpendiculaire au plan de la figure. Le baume de Canada servant à coller les deux moitiés d'un nicol étant opaque pour la majeure partie de la lumière de Wood a été remplacé par de la glycérine.

En avant de la cuve d'expérience C se trouve un filtre vert-bleu F ayant son maximum de transmission vers 520 mμ et arrêtant toute radiation inférieure à 420 mμ. L'écran de Wood étant opaque au-dessus de 400 mμ, il ne passera ainsi aucune lumière diffuse dans l'appareil récepteur. P est un polaroïde qu'on place successivement dans une position parallèle et perpendiculaire au vecteur électrique du faisceau incident.

L'appareil récepteur M est un multiplicateur d'électrons relié directement à un galvanomètre G.

En plaçant le polaroïde P successivement dans une position ∥ et ⊥ au vecteur électrique incident, les déviations correspondantes du galvanomètre $\varphi_{\parallel}$ et $\varphi_{\perp}$ donnent la polarisation p par la relation

$$p = \frac{\varphi_{\parallel} - \varphi_{\perp}}{\varphi_{\parallel} + \varphi_{\perp}} \tag{4}$$

L'intensité totale φ de la lumière fluorescente est donnée par :

$$\varphi = \varphi_{\parallel} + \varphi_{\perp} \tag{5}$$

Les deux mesures $\varphi_{\parallel}$ et $\varphi_{\perp}$ donnent ainsi à la fois la polarisation et l'intensité de la lumière fluorescente.

Pour contrôler la constance de la source et de l'appareil récepteur, on a placé en L_1 (voir fig. 1) une lame en verre inclinée à 45°. A l'aide des deux prismes à réflexion totale P_1 et P_2, on peut faire tomber sur le multiplicateur d'électrons une partie du faisceau lumineux en ayant soin d'enlever l'écran opaque E et la cuve d'expérience.

L'emploi du multiplicateur d'électrons avec sa grande sensibilité constitue un grand avantage sur les méthodes à mesures polarimétriques directes. Au début de nos expériences, nous avions construit un polariscope de Savart, mais qui s'est montré complètement impuissant à mesurer la polarisation d'intensités de fluorescence aussi faibles comme le présentent les polystyrolènes.

2°) **La polarisation de la fluorescence de polystyrolènes.** — A l'aide du dispositif décrit, nous avons mesuré la polarisation de la fluorescence de différents polystyrolènes et du styrolène à différentes concentrations sous l'action du nitrobenzène comme inhibiteur de fluorescence. Le nitrobenzène se trouve être un puissant inhibiteur pour les substances étudiées.

Nous avons d'abord mesuré la polarisation du styrolène pur ne contenant aucun stabilisateur fluorescent. Les courbes b et c de la figure 2 montrent les résultats obtenus.

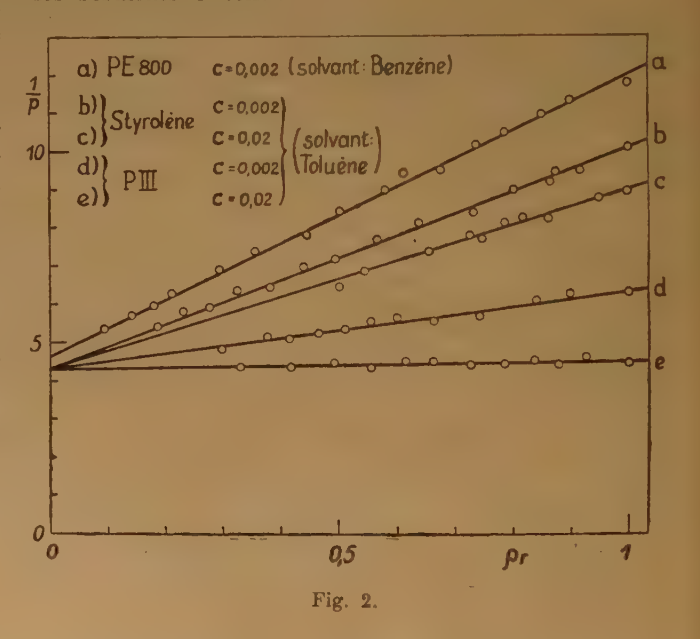


Fig. 2.

La polarisation de la fluorescence du styrolène dissout dans le toluène et pour des concentrations 0,002 et 0,02 g/cm³ suit exactement la formule (3), on obtient pour $\frac{1}{p}$ en fonction du rendement relatif ρ_r des droites. La polarisation fondamentale du styrolène se détermine ainsi à $p_0 = 0{,}23$; c'est-à-dire 23 % de la lumière incidente sont polarisés.

Comme polystyrolènes, nous avons mesuré la polarisation d'un échantillon PIII de poids moléculaire moyen de 130.000 (par pression osmotique) dissout dans le toluène et d'un échantillon P E 800 de poids moléculaire moyen de 520.000 (par pression osmotique) dissout dans le benzène. L'échantillon de P III nous avait déjà servi pour mesurer l'intensité de la fluorescence en fonction de la concentration [2].

Le P III ainsi que le PE 800 donnent également et pour différentes concentrations des droites en fonction du rendement lumineux relatif (droites d, e et a de la figure 2).

Ces droites passent sensiblement par le même point $\frac{1}{p_0}$ que les droites du styrolène. Nous avons trouvé $p_0 = 0{,}23$ pour le P III et $p_0 = 0{,}21$ pour le P E 800.

On a ici un premier résultat intéressant : les grandes molécules des substances polymérisées suivent, au point de vue de la polarisation, la même loi que les petites molécules ordinaires et notamment elles possèdent la même polarisation fondamentale que le monomère.

Le fait que les grandes molécules de polystyrolène ont la même polarisation fondamentale que le monomère nécessite une explication. La polarisation fondamentale étant une constante caractéristique de la molécule fluorescente, il est à première vue étonnant que le P III ainsi que le P E 800 ont la même polarisation fondamentale que leur monomère.

Cependant, on peut justement déduire de ce fait, qu'il ne faut pas considérer la macromolécule de P III ou de P E 800 comme une entité fluorescente, mais comme la somme de ses centres fluorescents, lesquels sont constitués par les éléments

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ —CH—CH_2— \end{array}$$

de la chaîne. Ces éléments ne se distinguent du styrolène que par l'ouverture de la double liaison, et il est donc très probable qu'ils ont la même polarisation fondamentale que la molécule de styrolène.

S'il en est ainsi, la polarisation fondamentale de la molécule d'éthylbenzène.

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CH_2—CH_3 \end{array}$$

qui ne se distingue des éléments

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ —CH—CH_2— \end{array}$$

que par l'addition de l'hydrogène devait avoir une polarisation fondamentale très voisine de celle des éléments fluorescents des polystyrolènes.

La polarisation de l'éthylbenzène, que nous avons mesuré, est donnée par la figure (3) ; c'est une droite donnant un p_0 égal à 0,22, valeur voisine de $p_0 = 0{,}23$ trouvé pour les polystyrolènes.

Ce résultat est un premier appui en faveur de l'hypothèse de centres fluorescents dans les polystyrolènes.

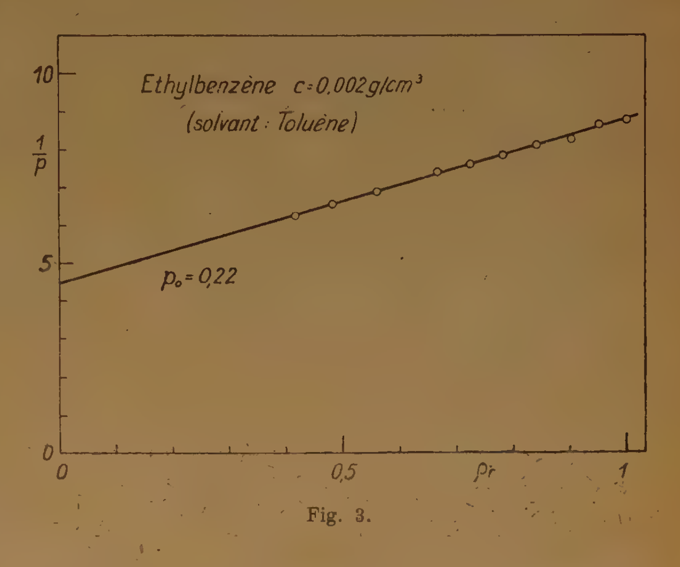


Fig. 3.

3°) **La constante d'inhibition.** — Lorsqu'on laisse agir un inhibiteur sur le styrolène, une molécule de l'inhibiteur éteint par choc, une molécule de styrolène. Si la grande molécule d'un polystyrolène est constitué au point de vue de la fluorescence par un ensemble de centres fluorescents, une molécule d'un inhibiteur pourra éteindre par choc un ou plusieurs de ces centres, éventuellement même la macromolécule entière. Lorsque les conditions sont favorables, on peut arriver à connaître ce nombre de centres éteints, en comparant l'intensité de l'action de l'inhibiteur dans le cas des polystyrolènes à l'intensité de l'action dans le cas du styrolène.

Cette intensité de l'action de l'inhibiteur est fournie par ce qu'on appelle la constante d'inhibition k. Elle est donnée par la formule (STERN et VOLMER [3]), FRANK et WAWILOW [4]).

$$\frac{1}{\rho} = 1 + kc_i \qquad (6)$$

où ρ est le rendement lumineux et c_i la concentration de l'inhibiteur en g/cm³.

Cette constante k est de la forme :

$$(7) \qquad k = \tau_0 \, 8 \pi \, \frac{D_1 + D_2}{2} \, \frac{r_1 + r_2}{2} \, n$$

où τ_0 est la vie moyenne de la molécule fluorescente en l'absence de chocs, D_1 et D_2 les constantes de diffusion de translation et r_1 et r_2 les rayons de la molécule fluorescente et de l'inhibiteur, et n le nombre de molécules de l'inhibiteur dans 1 g de substance dissoute.

En prenant pour D l'expression

$$(8) \qquad D = \frac{k_1 T}{6 \pi \eta r}$$

l'équation (7) s'écrit :

$$(9) \qquad k = \frac{\tau_0 k_1 T}{3 \eta} \, \frac{(r_1 + r_2)^2}{r_1 r_2} \, n$$

Nous avons déterminé (voir les figures 6, 7 et 8) les constantes d'inhibition pour le styrolène et pour le P III et le P E 800 pour des solutions à différentes concentrations et avons trouvé — après une correction nécessaire due à l'absorption de l'inhibiteur, correction dont nous allons parler au paragraphe suivant — que $\frac{1}{\rho}$ varie linéairement en fonction de c_i, ce qui donne k d'après l'équation (6).

Le tableau ci-dessous donne les k trouvés pour les différentes substances et pour les différentes concentrations :

c	0,002 g/cm³	0,02 g/cm³
Styrolène	540	1200
P III	1120	1400
P E 800	1040	—

Pour une concentration c = 0,002 g/cm³ le styrolène a un k = 540 qui est sensiblement la moitié du k trouvé pour le P III ou pour le P E 800. Cependant, lorsque c = 0,02, le k du styrolène a augmenté et est devenu presque égal au k du P III.

La formule (9) permet de calculer le rayon r_1 de la molécule ou du centre fluorescent que l'inhibiteur éteint, mais dans notre cas, la valeur de τ_0 est inconnue. Cependant, on peut faire le rapport des constantes d'inhibition du P III et du styrolène pour une même concentration, ce qui élimine τ_0, en supposant que le τ_0 du styrolène est le même que pour un centre fluorescent.

En affectant les différentes valeurs de k d'indices, p pour le P III et m pour le styrolène, on obtient ainsi

$$(10) \qquad \frac{k_p}{k_m} = \frac{(r_p + r_2)^2}{(r_m + r_2)^2} \cdot \frac{r_m}{r_p}$$

Pour les solutions de concentration 0,02 g/cm³, $\frac{k_p}{k_m}$ est très voisin de l'unité (voir tableau). Lorsque ce rapport est égal à l'unité, on a d'après (10) $r_p = r_m$, c'est-à-dire le rayon de la molécule de P III doit être égal au rayon de la molécule de styrolène. La molécule de P III a un rayon d'environ 130 Å [5], et elle est beaucoup plus grande que la molécule de styrolène. Il s'ensuit, puisque r_p est sensiblement égal à r_m, que l'inhibiteur n'éteint pas toute la macromolécule de P III, mais seulement une partie, constituée par un centre fluorescent de rayon égal au rayon du monomère.

Ce résultat confirme et complète celui du paragraphe précédent où nous avions vu que les macromolécules de P III et de PE 800 ont la même polarisation que le monomère ; résultat qui semble être compréhensible seulement avec l'admission de centres fluorescents à peu près identiques au monomère.

En ce qui concerne la valeur de $k_m = 540$ pour le styrolène en concentration c = 0,002, valeur qui est à peu près la moitié des autres k trouvés, il est nécessaire, avant de pouvoir interpréter ce résultat, de faire l'étude de l'intensité de la fluorescence du styrolène en fonction de la concentration. Cette étude est en cours actuellement.

4°) Remarque au sujet de la détermination de la constante d'inhibition. — La formule (6) $\frac{1}{\rho} = 1 + kc_i$ n'est valable que pour des concentrations faibles de l'inhibiteur. Tous les exemples qu'on trouve dans la littérature montrent que $\frac{1}{\rho}$ augmente plus rapidement que $1 + kc_i$ lorsque c_i devient plus grand que 10^{-3} ou 10^{-2} g/cm³.

Frank et Wawilow [4] ont interprété ce fait en introduisant un rayon d'action de la molécule fluorescente. Ce rayon est plus grand que le rayon de la molécule et la molécule inhibitrice éteint la molécule fluorescente dès qu'elle rentre dans la sphère de rayon r_a.

La formule (6) devient alors :

$$(12) \qquad \frac{1}{\rho} = e^{\frac{4}{3} \pi r_a^3 n c_i} (1 + kc_i)$$

Au paragraphe précédent, il a été dit que les solutions de styrolène et de polystyrolène donnent des droites répondant à l'équation (6) après une correction due à l'absorption de l'inhibiteur.

Lorsque nous avions mesuré $\frac{1}{\rho_r}$ en fonction de la concentration de l'inhibiteur, nous avions trouvé pour le styrolène, le P III et le P E 800 des courbes augmentant également plus vite que ne le demande la formule (6). Ce sont les courbes A, B, et C des figures (5) et (7). Elles ressemblent à des courbes du genre de celles données par l'équation (12). Cependant, il ne serait pas correct dans ce cas de les interpréter suivant (12), car l'inhibiteur employé, le nitrobenzène, présente une absorption notable dans l'ultra-violet proche ; notamment [6], il a une forte bande d'absorption aux environs de 350 mμ, située juste dans la région utilisée comme lumière excitatrice. Cette absorption diminue alors l'intensité I_0 de la lumière excitatrice et une correction devient nécessaire.

Pour effectuer cette correction, il ne suffit pas de connaître la courbe d'absorption du nitrobenzène, il faut encore connaître exactement les longueurs d'ondes, lesquelles après passage du filtre de Wood, excitent la fluorescence des polystyrolènes ; car c'est seulement l'absorption du nitrobenzène pour ces longueurs d'ondes qui entre en jeu.

Pour éviter leur détermination, nous nous sommes servi de l'artifice suivant. Nous avons placé entre le Nicol N (voir fig. 1) et la cuve d'expérience C une deuxième cuve identique à C et ne contenant au début que le solvant. Dans cette cuve, nous avons ajouté progressivement l'inhibiteur en concentration c_i. Dans la cuve d'expérience, on a placé une solution d'un polystyrolène à une concentration $c = 0.02$ g/cm³. Sans inhibiteur, la fluorescence est excitée par une intensité I_0. En ajoutant maintenant dans la deuxième cuve l'inhibiteur, la lumière excitatrice I_0 se trouve diminuée et l'intensité de la fluorescence dans la cuve d'expérience se trouve diminuée elle aussi et proportionnellement à l'absorption de l'inhibiteur. En mesurant alors par le multiplicateur d'électrons le flux ρ émis par la cuve d'expérience, on peut déterminer de cette façon l'absorption du nitrobenzène et ceci seulement pour les longueurs d'ondes qui nous intéressent, c'est-à-dire pour celles qui excitent la fluorescence du polystyrolène dans la cuve d'expérience. En d'autres termes, on se sert de la solution de polystyrolène comme récepteur relatif intermédiaire.

De cette façon, nous avons trouvé que l'absorption du nitrobenzène suit la loi de Bear avec un coefficient d'absorption (valable pour l'ensemble des λ excitant la fluorescence) K = 6.900 pour le toluène comme solvant et K = 6.200 pour le benzène. (Voir fig. 4).

Avec ces coefficients K, on peut maintenant corriger les courbes A, B et C des figures 6 et 7.

Considérons d'abord l'absorption lumineuse dans la cuve d'expérience du polystyrolène ou du styrolène en l'absence de l'inhibiteur.

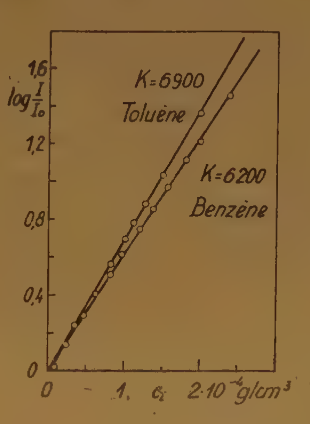


Fig. 4.

La cuve C ayant une épaisseur de 1 cm, la lumière incidente I_0 (voir fig. 5) diminue d'intensité suivant l'absorption du polystyrolène (ou du styrolène).

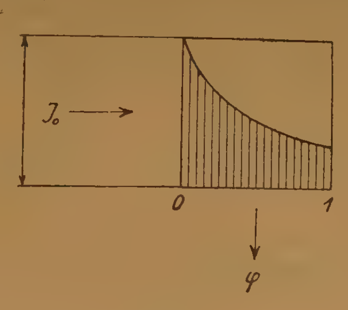


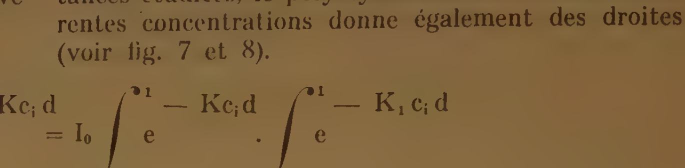
Fig. 5.

Soit K_1 la constante d'absorption du polystyrolène, on a alors pour l'intensité I_1 de la lumière excitatrice dans la cuve :

$$I_1 = I_0 \int_0^1 e^{-K_1 c_i d} = I_0 \frac{1 - e^{-K_1 c}}{K_1 c} \tag{13}$$

d étant l'épaisseur de la cuve C égale à 1 cm.

Si on ajoute maintenant dans cette cuve l'inhibiteur en concentration c_i, l'intensité I se trouve diminuée et devient



$$(14)\qquad I = I_1 \int_0^1 e^{-Kc_i d} = I_0 \int_0^1 e^{-Kc_i d} \cdot \int_0^1 e^{-K_1 c_i d}$$

c'est-à-dire :

$$(15)\qquad I = I_0 \frac{1 - e^{-K_1 c_i}}{K_1 c_i} \cdot \frac{1 - e^{-Kc_i}}{K c_i}$$

Considérons maintenant le rendement relatif ρ_r mesuré, c'est-à-dire le rapport du rendement lumineux avec l'inhibiteur ρ_1 au rendement lumineux sans inhibiteur ρ. On a, si φ est le flux fluorescent mesuré avec l'inhibiteur et φ_1 sans inhibiteur :

$$(16)\qquad \rho_r = \frac{\rho}{\rho_1} = \frac{\dfrac{\varphi}{I}}{\dfrac{\varphi_1}{I_1}}$$

En mettant dans (16) la valeur I_1 de (13) et I de (15), on obtient :

$$(17)\qquad \rho_r = \frac{\varphi}{\varphi_1} = \frac{Kc_i}{1 - e^{-Kc_i}}$$

Le rapport $\frac{\varphi}{\varphi_1}$ étant le rendement relatif vrai, il est d'après (17) :

$$(18)\qquad \frac{\varphi}{\varphi_1} = \rho_r \frac{1 - e^{Kc_i}}{Kc_i}$$

ou encore :

$$(19)\qquad \frac{\varphi}{\varphi_1} = \frac{\rho_r}{\dfrac{Kc_i \cdot e^{Kc_i}}{e^{Kc_i} - 1}}$$

Comme ρ_r représente le rendement mesuré, c'est-à-dire les courbes A, B et C dans les figures 6 et 7, il suffit donc de diviser ces courbes ρ_r par $\frac{Kc_i \cdot e^{Kc_i}}{e^{Kc_i} - 1}$ pour obtenir $\frac{\varphi}{\varphi_1}$ qui est alors la vraie courbe de l'influence de l'inhibiteur sur la solution.

Sur la figure 6, nous avons tracé la courbe $\frac{Kc_i \cdot e^{Kc_i}}{e^{Kc_i} - 1}$. En faisant la division de la courbe (C) par cette courbe, on obtient une droite $\frac{1}{\rho_r} = 1 + Kc_i$ avec $K = 1040$.

Cette correction effectuée pour les autres substances étudiées, le polystyrolène et le P III à différentes concentrations donne également des droites (voir fig. 7 et 8).

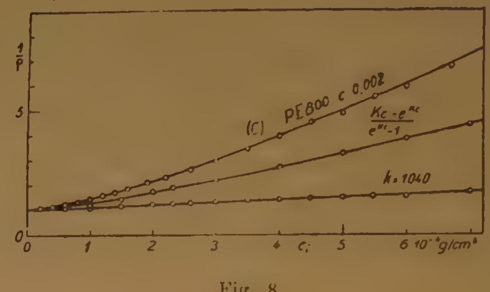


Fig. 8.

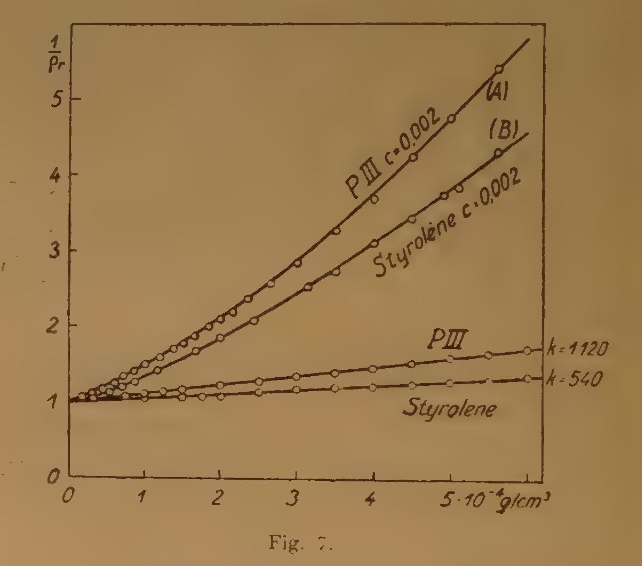


Fig. 7.

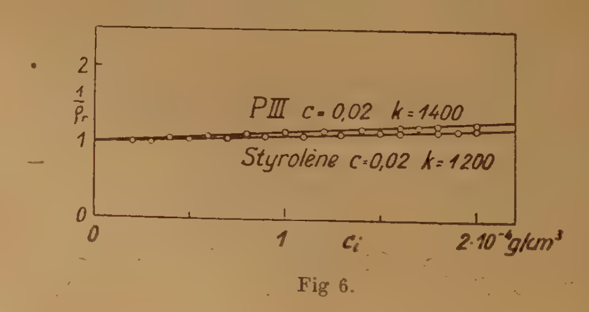


Fig 6.

En conclusion, on peut dire, en tenant compte de l'absorption lumineux de l'inhibiteur, qu'on obtient

pour le rendement lumineux relatif en fonction de la concentration de l'inhibiteur une droite, et cette droite détermine la constance d'inhibition

$$\frac{1}{\rho_r} = 1 + Kc_i.$$

Il est donc nécessaire pour la détermination de K de tenir compte de l'absorption de l'inhibiteur.

Remarquons cependant que, pour les substances étudiées dans ce travail, les concentrations en inhibiteur sont très faibles. En aucun cas, elles ne dépassent 7.10^{-4} g/cm³. A cause de la faible fluorescence des polystyrolènes, nous n'avons pu dépasser ces concentrations. Mais il n'est peut-être pas impossible que pour des concentrations plus élevées, les valeurs $\frac{1}{\rho_r}$ s'écartent progressivement de la droite $1 + Kc_i$ et qu'elles suivent une loi de la forme de l'équation (12).

Si ceci est le cas, il faudrait cependant que le rayon r_a soit très petit de façon que le terme

$$e^{\frac{4}{3}\pi r_a^3 nc_i} \qquad (20)$$

de l'équation (12) n'influe pratiquement pas depuis la concentration $c_i = 0$ jusqu'à $c_i = 7.10^{-4}$ g/cm³ ; autrement, on n'aurait pas obtenu une droite dans ce domaine des c_i.

Depuis $c = 0$ jusqu'à $c_i = 7.10^{-4}$ g/cm³, le terme (20) est voisin de l'unité, il reste inférieur à 1,01 pour un rayon r_a inférieur à 8 Å. Donc même en supposant qu'il existe un rayon r_a supérieur au rayon de la molécule fluorescente, il ne peut être supérieur à 8 Å.

Ce raisonnement montre encore que l'inhibiteur n'éteint pas en bloc la macromolécule entière de P III, auquel cas il faudrait que r_a soit égal à 130 Å, et encore moins la molécule encore plus grande de P E 800, mais seulement un ou quelques centres fluorescents peu nombreux.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. Perrin. — *Thèse*, Paris (1929).
(2) E. Heintz. — *J. Chim. Phys.*, **47**, (1950), 676.
(3) O. Stern et M. Volmer. — *Phys. Zeitschrift*, **20** (1919), 183.
(4) J. M. Frank, S. J. Wawilow. — *Zts. f. Phys.*, **69** (1931), 100.
(5) A. M. Benoit. — *J. Chim. Phys.*, **47**, (1950), 655.
(6) G. Scheibe, F. May, H. Fischer. — *Ber d. Chem. Ges.*, **57** (1924), 1335.

NOUVELLES RECHERCHES SUR L'EFFET ÉLECTROVISQUEUX - II.

par Mme A. DOBRY
Institut de Biologie Physico-Chimie,
Faculté des Sciences, Paris

RÉSUMÉ

Ce travail a pour but la solution d'un problème relatif à la viscosité des suspensions aqueuses et des électrolytes colloïdaux. Ou bien la viscosité peut être interprétée uniquement par des considérations hydrodynamiques, ou bien des effets électriques s'y ajoutent (effet électrovisqueux).

Les expériences effectuées sur des suspensions de carborundum montrent que l'hydrodynamique seule est en défaut. Il existe un effet électrovisqueux dont l'origine n'a pu être précisée et qui n'est pas conforme à la théorie de SMOLUCHOWSKI.

Mémoire (IIe partie) paru dans le *Journal de Chimie Physique*, **48**, no 1-2, 28-32(1951).

VISCOSITÉ INTRINSÈQUE ET DIFFUSION DE TRANSLATION DANS LES SOLUTIONS DE POLYSTYRÈNE. INFLUENCE DE LA POLYDISPERSITÉ

par G. VALLET
Centre d'Etudes de Physique Macromoléculaire, Strasbourg.

L'une des principales difficultés que l'on rencontre lorsqu'il s'agit d'étudier les propriétés physiques des macromolécules en chaîne provient de la différence essentielle qui existe entre les macromolécules réelles et les modèles simples auxquels on fait appel pour pouvoir relier aux grandeurs physiques macroscopiquement mesurables, la structure des macromolécules en solution.

Alors que, dans l'état actuel de nos connaissances, la plupart des substances macromoléculaires que nous savons fabriquer ou qui nous sont fournies par la nature sont polydispersées, les théories, même les plus élaborées, supposent que les solutions étudiées contiennent uniquement des molécules toutes identiques entre elles.

Il apparaît donc essentiel de pouvoir tenir compte, tout au moins dans une certaine mesure, de cette complication supplémentaire due à la présence de nouvelles inconnues qui s'introduisent ainsi.

Considérons tout d'abord un phénomène physique E relatif à une solution idéale [*] monodispersée et supposons, par exemple, que l'on ait pu théoriquement établir une relation entre E et la masse moléculaire du produit étudié. Si la dilution de la solution est suffisante pour que l'on puisse négliger les interactions, cette relation sera une fonction linéaire de la concentration γ de la solution (exprimée, par exemple, en gramme par centimètres cubes) et l'on aura :

$$E = \gamma\, f\,(M) \qquad (1)$$

Si, maintenant la solution de concentration, γ n'est plus monodispersée et renferme des espèces de masses M_i et de concentration γ_i, on aura :

$$\overline{E} = \sum_i \gamma_i\, f\,(M_i)$$

On peut alors considérer que la solution polydispersée se comporte exactement, lorsque l'on étudie le phénomène E, comme une solution de molécules fictives monodispersées dont la masse M serait donnée par la relation :

$$f\,(M) = \sum_i c_i\, f\,(M_i)$$

où c_i représente la concentration relative exprimée en % de l'espèce M_i. La masse M est ainsi fonction de f(M) et par conséquent du phénomène physique étudié. Il est bien évident toutefois que si les masses M_i des molécules présentes dans la solution sont toutes égales, les diverses masses M obtenues par les diverses techniques deviennent identiques.

C'est pourquoi divers auteurs ont été amenés à pousser aussi loin que possible le fractionnement des substances qu'ils étudient. Il arrive alors un moment où, pour un échantillon considéré, les diverses masses M deviennent pratiquement identiques, du moins à la précision avec laquelle on peut les mesurer. Si l'on continue le fractionnement, il n'apparaît plus alors de modifications dans la forme des courbes expérimentales représentant E en fonction de M. Toutefois, cette solution présente l'inconvénient d'être très longue d'une part et de ne pas être praticable dans tous les cas.

C'est pourquoi nous avons cherché à proposer une autre méthode plus facile à mettre en œuvre et surtout d'un emploi beaucoup plus général.

Supposons, par exemple, qu'une théorie nous permette d'établir une relation du type de la relation (1) entre un phénomène physique E relatif à une solution d'une substance monodispersée et la masse M des molécules qu'elle contient. Nous nous proposons de vérifier expérimentalement si la relation (1) est correcte en nous placant dans le cas où nous ne disposons que de solutions de substances polydispersées. En général, la masse M relative à un produit polydispersé, que nous devons introduire dans (1) n'est pas accessible expérimentalement. Par contre, d'autres masses M que l'on appelle souvent improprement « masse moyenne » et qu'il serait préférable d'appeler « masse équivalente » sont directement mesurables.

(*) Voir l'article de O BRYDE et A. BANDERET : Sur les différentes grandeurs moléculaires mesurables sur un échantillon polydispersé. *Acta Chemica Scandinavica*, 3, 554-559 (1949).

Tel est le cas, par exemple :

1) de la « masse équivalente numérale »

$$M_n = {}^1/\Sigma^{c_i}/_{M_i}$$

obtenue par pression osmotique par exemple ;

2) de la « masse équivalente pondérale »

$$Mp = \Sigma c_i M_i$$

obtenue par mesure de l'intensité de la lumière diffusée à 90° ;

3) de la « masse équivalente Z » $M_z = \dfrac{\Sigma\ c_i M_i^2}{\Sigma\ c_i M_i}$

obtenue par sédimentation.

S'il est possible de démontrer et cela quelle que soit la forme de la courbe de répartition des espèces M_i présentes dans le produit, que la valeur de la masse équivalente M vérifiant la relation (1) reste toujours comprise entre les valeurs de deux quelconques des masses équivalentes que nous pouvons mesurer, il est aisé de voir qu'en introduisant dans (1) ces deux masses équivalentes, on pourra calculer pour E deux valeurs l'une par excès, l'autre par défaut qui devront encadrer la valeur expérimentale mesurée. Pratiquement, le problème peut se présenter sous un aspect légèrement différent.

Nous allons tout d'abord donner sur l'exemple simple de la variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse, une forme d'application pratique de la méthode. Nous montrerons ensuite comment elle peut être utilisée dans le cas beaucoup plus compliqué de l'analyse simultanée des résultats des mesures de viscosité intrinsèque et du coefficient de diffusion de translation.

I. Viscosité intrinsèque en fonction de la masse.

Des nombreux travaux expérimentaux existants sur la variation de la viscosité intrinsèque des solutions de hauts polymères linéaires en fonction de la masse, nous pouvons conclure que dans un très large intervalle de masses, la viscosité intrinsèque est convenablement représentée par une relation de la forme :

(2) $$[\eta] = KM^\alpha$$

dans laquelle K et α sont des constantes, les valeurs de α restant comprises entre 1/2 et 1.

On voit aisément que la « masse équivalente » M qui, pour un produit polydispersé vérifie l'équation (2) est de la forme :

« masse équivalente α » $M_\alpha = \left(\sum_i c_i\ M_i^\alpha\right)^{1/\alpha}$

Sauf dans le cas où $\alpha = 1$ ou alors $M_\alpha \equiv Mp$, la « masse équivalente α » est inaccessible par d'autres méthodes physiques.

En comparant entre elles les diverses masses équivalentes, nous avons pu démontrer que, quelle que soit la courbe de répartition d'un produit polydispersé (courbe continue ou discontinue), on a toujours :

1°) $$\frac{1}{\Sigma \frac{c_i}{M_i}} < \Sigma\ c_i M_i < \frac{\Sigma c_i M_i^2}{\Sigma c_i M_i}$$

c'est-à-dire $Mn < Mp < M_z$

2°) Si $0 < \alpha < 1$

$$\frac{1}{\Sigma^{c_i}/_{M_i}} < (\Sigma\ c_i M_i^{\ \alpha})^{1/\alpha} < \Sigma\ c_i M_i$$

c'est-à-dire $Mn < M\alpha < Mp$

Si $\alpha > 1$

$$(\Sigma\ c_i M_i^{\ \alpha})^{1/\alpha} > \Sigma c_i\ M_i$$

c'est-à-dire $Mp < M_\alpha$

(Bien entendu pour $\alpha = 1$ $M_\alpha \equiv Mp$).

On peut encore restreindre les limites de l'intervalle dans lequel les valeurs de M_α se trouvent comprises en considérant une masse équivalente $M' = \dfrac{Mn + Mp}{2}$ On démontre alors que si $\frac{1}{2} \leq \alpha < 1$

$$M' < M_\alpha < Mp$$

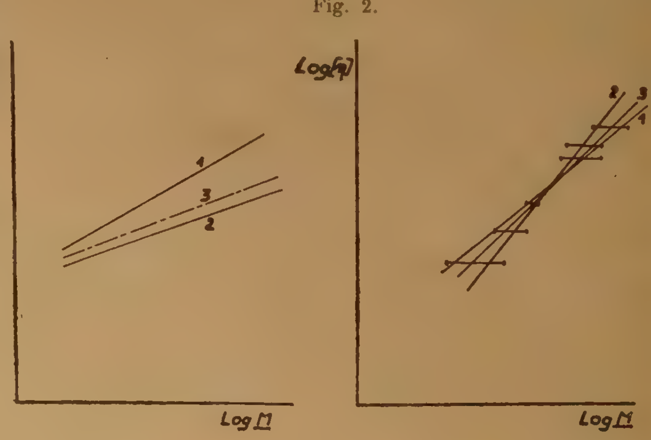
Si l'on considère l'intervalle M_1 M_x des masses M_i présentes dans un produit polydispersé, les différentes masses équivalentes que nous venons d'établir se placeront toujours dans cet intervalle dans l'ordre indiqué par la figure 1.

Fig. 1.

M_1 — M_n — M' — M_α — M_p — M_z — M_x

Si donc on suppose que la relation (2) est exacte et que α est compris entre 1/2 et 1, les courbes 1 et 2 de la figure 2 donnant log $[\eta]$ en fonction de log M' et de log Mp doivent avoir la disposition suivante :

Fig. 2.



On peut alors démontrer que la courbe 3 donnant $\log [\eta]$ en fonction de $\log M_\alpha$ est comprise entre les deux et que la valeur exacte du coefficient α est comprises entre les valeurs α_1 et α_2 tirées des pentes des courbes 1 et 2.

En appliquant ce procédé à une série de polystyrols à laquelle appartiennent les échantillons 1 et 2 du tableau 1, on a trouvé les résultats ci-dessous :

pour les solutions dans le toluène : $0,68 \leq \alpha \leq 0,73$ et pour les solutions dans la méthyl-éthyl-cétone : $0,58 \leq \alpha \leq 0,63$.

On peut dire que dans le cas du toluène α est voisin de 0,7 et dans le cas de la méthyl-éthyl-cétone, α est voisin de 0,6, résultats en parfait accord avec ceux généralement admis pour des échantillons soigneusement fractionnés.

A noter encore, que si l'on avait substitué dans la relation (2) la masse osmotique, on aurait trouvé comme valeur de α :

Dans le toluène : $\alpha = 0,82$.

Dans la M. E. C. : $\alpha = 0,74$.

II. Application a l'analyse simultanée des résultats de mesures de viscosité intrinsèque et du coefficient de translation.

L'analyse homogène. — Il est nécessaire de rappeler, tout d'abord, le principe de cette analyse.

On suppose, *à priori*, que le comportement hydrodynamique d'une solution de macromolécules de poids moléculaires assez élevés est le même que celui d'une suspension de sphères rigides de même concentration.

Nous envisagerons deux modes de comportement possible de ces « sphères équivalentes ».

Ou bien elles se comporteront tant dans les phénomènes d'écoulement que dans les phénomènes de diffusion, comme de petits solides pratiquement impénétrable au solvant et alors nous pourrons utiliser les formules établies par Einstein [1] pour les suspensions de sphères :

$$(3) \qquad [\eta] = \frac{NV}{M} \times 2,5 \qquad \Delta = \frac{kT}{6\pi\eta_0 R}$$

où N est le nombre d'Avogadro, M la masse moléculaire des sphères, V leur volume, R leur rayon, k la constante de Boltzmann, T la température absolue et η_0 la viscosité du solvant.

Ou bien les « sphères équivalentes » seront pénétrables au solvant. Dans ce cas, nous adopterons le modèle traité par Debye et Bueche [2] d'une sphère constituée par un nuage de points de densité constante et plongé dans un fluide continu. En tenant compte des interactions hydrodynamiques entre les points du nuage, ces auteurs ont montré que la viscosité intrinsèque et le coefficient de diffusion de translation pouvait s'interpréter à l'aide des formules:

$$(4) \qquad [\eta] = \frac{NV}{M}\,\Phi(\sigma) \qquad \Delta = \frac{kT}{6\pi\eta_0 R\Psi(\sigma)}$$

formules dans lesquelles N, M, V, R, k, T, et η_0 ont la même signification que dans les formules (3), $\Phi(\sigma)$ et $\Psi(\sigma)$ étant deux fonctions d'un paramètre σ caractérisant la « porosité » de la sphère.

En éliminant le volume V soit entre les formules (3) soit entre les formules (4), on arrive ainsi à la même expression formelle :

$$(5) \qquad [\eta]^{1/3} \Delta \eta_0 = K \frac{1}{M^{1/3}} H(\sigma)$$

où $K = kT \frac{(\frac{4}{3} N)^{1/3}}{6\pi^{2/3}}$, H est alors une constante égale à 1,357 si la particule est impénétrable au solvant, et dans le cas où il y a « porosité » une fonction du paramètre σ, $H = \frac{\Phi^{1/3}(\sigma)}{\Psi(\sigma)}$

Nous avons montré que dans ce dernier cas (3), cette méthode d'analyse ne permettait pas de déterminer avec précision et même dans certains cas sans ambiguïté le « degré de porosité » de la sphère. Néanmoins, nous sommes fondés à l'utiliser pour rechercher qualitativement quel mode de comportement hydrodynamique nous devons attribuer aux macromolécules en chaînes en solution.

Quelques remarques s'imposent ici :

Nous n'avons pas jusqu'à présent fait d'hypothèse sur la statistique des chaînes en solution, du moins implicitement.

En réalité, le choix de nos deux modèles reposent sur les travaux de Ch. Sadron [4] d'une part, et de Debye et Bueche [5] d'autre part. A partir de considérations statistiques différentes, ces deux auteurs sont arrivés à la conclusion que, dès que le nombre des chaînons d'une chaîne devient suffisamment grand, la molécule reste, en moyenne, comprise dans un volume de symétrie sphérique dont le diamètre est sensiblement égal à la racine carrée de l'écart quadratique moyen $\overline{\lambda^2} = b^2N$ (6).

Toutefois, pour Ch. Sadron, [7], en raison des dimensions moléculaires du solvant d'une part, du covolume de la chaîne d'autre part, il n'y a pas possibilité d'écoulement du solvant à travers ce volume sphérique, du moins pendant les observations expérimentales et la sphère est alors considérée comme impénétrable.

Pour P. DEBYE, comme du reste pour KIRKWOOD et RIESEMANN [8] ou BRINKMANN [9], les dimensions moléculaires du solvant ne doivent pas intervenir et l'analyse mathématique du phénomène se fait en traitant le solvant comme un fluide continu.

Cas de la polydispersité.

La formule (5) est essentiellement valable pour examiner le comportement de substances monodisperses.

Pour les polymères réels que nous avons étudiés, il était nécessaire de déterminer la forme de la masse équivalente M intervenant dans l'équation (5). Nous sommes ainsi obligé de faire des hypothèses sur la statistique de la chaîne en solution.

Nous nous placerons tout d'abord dans l'hypothèse la plus classique utilisée par les auteurs précédents : $\overline{\lambda^2} = b^2N$. Une remarque s'impose encore avant de chercher la forme de notre masse équivalente. Pour un produit polydisperse, il est possible de déterminer des coefficients de diffusion de translation de formes différentes. Nous avons choisi pour notre analyse, le coefficient de diffusion :

$$\overline{\Delta}_A = \frac{1}{\left[\sum \frac{C_i}{\sqrt{\Delta_i}}\right]}$$

Dans ces conditions, on peut montrer que la masse équivalente M_h intervenant dans la formule (5) est de la forme :

$$M_h = \left[\frac{(\Sigma\, c_i M_i^{\varepsilon/2})^6}{\Sigma c_i\, M_i^{\alpha}}\right]^{\frac{1}{3\varepsilon - \alpha}}$$

où α et ε sont les exposants des expressions donnant respectivement la variation de $[\eta]$ et de Δ en fonction de la masse.

Dans le cas de l'impénétrabilité : $\alpha = \varepsilon = 1/2$.

Dans le cas de la porosité : α et ε sont compris entre 1/2 et 1.

On peut démontrer que l'on a toujours :

$$M_n < M_h < M_p$$

Il en résulte que si l'on utilise dans la formule (5) au lieu de la valeur M_h, inaccessible par l'expérience, les valeurs de M_n ou de M_p, on obtient pour H deux valeurs limites, l'une par excès, l'autre par défaut.

Les valeurs ainsi obtenues de H en utilisant la masse équivalente numérale désignée par H_n et celles obtenues en utilisant la masse équivalente pondérale, désignée par Hp sont données dans le tableau II pour les solutions dans le toluène et dans la méthyl-éthyl-cétone des quatres échantillons de polystyrols du tableau I.

TABLEAU I

	M_n	M_p/M_n	$[\eta]$ (Toluène)	$\Delta.10^7$ (Toluène)	$[\eta]$ (M.E. Cétone)	$\Delta.10^7$ (M.E. Cétone)
1	270.000	1,63	133	2,0	77	3,1
2	180.000	1,23	99	2,8	56,5	4,1
3	159.000	1.29	130	2,6	62,5	4,1
4	130.000	1,54	118	2,9	—	—

TABLEAU II

	H_n (Toluène)	H_p (Toluène)	H_n (Méthyl-ethyl-Cétone)	H_p (Méthyl-ethyl-Cétone)
1	1,35	1,59	1.29	1,51
2	1,50	1,61	1,34	1,44
3	1,43	1,56	1,31	1,42
4	1,47	1,71	—	—

On voit que si, dans la méthyl-éthyl-cétone, on peut considérer à la rigueur la valeur 1,35 correspondant à l'impénétrabilité comme une valeur possible de H puisqu'elle se trouve dans l'intervalle Hn — Hp, cette hypothèse doit être exclue dans le cas des solutions dans le toluène.

Si l'on calcule dans les deux cas les valeurs de α correspondant aux valeurs de Hn et de Hp, on a respectivement :

pour le toluène : $0{,}85 \leq \alpha \leq 0{,}91$.
pour la méthyl-éthyl-cétone : $0{,}5 \leq \alpha \leq 0{,}85$.

Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus dans l'étude de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse, on voit que les deux intervalles dans lesquels α est compris, dans le cas des solutions dans la méthyl-éthyl-cétone, sont compatibles et que α est certainement compris entre 0,58 et 0,63.

Par contre, il n'en est plus de même avec les solutions dans le toluène où l'on trouve que d'une part α doit être compris entre 0,68 et 0,73 et d'autre part, entre 0,85 et 0,91.

La seule conclusion absolue que l'on peut tirer de ces résultats, c'est que certainement l'hypothèse de l'impénétrabilité est une hypothèse trop grossière et que telle quelle, elle doit être écartée.

L'hypothèse de la « porosité » rend qualitativement mieux compte des résultats expérimentaux, mais ne semble pas devoir conduire à un accord quantitatif complet. Ceci est confirmé encore par l'examen des paramètres qui rentre dans la théorie de DEBYE et BUECHE : le paramètre α, en effet, est relié, d'après ces auteurs, au coefficient de frottement f_0 sur le chaînon élémentaire et ce coefficient peut être calculé à partir des valeurs de H. Dans le cas du

polystyrol, on peut estimer que le facteur de friction sur le monomère est du même ordre de grandeur que celui de l'éthylbenzène en solution à la même concentration dans le même solvant. Il suffit alors de mesurer le coefficient de diffusion de translation de l'éthylbenzène pour obtenir f_0. Les valeurs ainsi calculées et mesurées, dans le toluène par exemple font apparaître des différences d'ordre de grandeur d'une puissance de 10 environ, résultat en parfait accord avec ceux de M. KUNST [10].

Dans ces conditions, il nous a semblé nécessaire de réexaminer d'une part nos résultats expérimentaux, d'autre part nos hypothèses de départ :

a) *Critique des résultats expérimentaux.* L'hypothèse la plus simple que l'on est naturellement amené à formuler est qu'il peut s'être glissé quelque part dans nos résultats une erreur systématique.

Or, les méthodes que nous avons employées ont été très soigneusement examinées par divers auteurs [11] et par nous-mêmes sans qu'une telle erreur ait été décelée. Reste la question des extrapolations à concentration nulle.

Dans le cas de la mesure de la viscosité intrinsèque, nos résultats [12] et ceux de R. SIMHA [13] montrent que les méthodes ordinaires d'extrapolation sont parfaitement justifiées.

Par contre, en ce qui concerne la diffusion, une erreur d'extrapolation systématique n'est peut-être pas à exclure, mais nous pensons que, si elle existe, elle est insuffisante pour expliquer les désaccords expérimentaux. Nous reviendrons d'ailleurs ultérieurement sur ce sujet.

b) *Critique des hypothèses de départ.* Jusqu'ici, notre examen s'est borné à l'étude des modes de comportement vraisemblables proposés jusqu'ici pour rendre compte des résultats obtenus sur les macromolécules en chaînes, à savoir :

Sphères équivalentes de rayon $R = 1/2 \sqrt{\overline{\lambda^2}}$

a) impénétrabilité ;
b) « poreuse »

Le mode comportement hydrodynamique auquel ces deux modèles correspondent est basé sur deux conceptions extrêmes des effets de covolume et il semble qu'il soit difficile actuellement de serrer de plus près le problème hydrodynamique sans se heurter d'une part à des difficultés mathématiques énormes, d'autre part à des impossibilités expérimentales.

Reste le problème statistique. On peut supposer toujours que le rayon des sphères $R = 1/2 \sqrt{\overline{\lambda^2}}$ mais cette fois qu'il n'y a plus proportionnalité entre $\overline{\lambda^2}$ et le degré de polymérisation N. Certains auteurs [14] tenant compte de l'« effet de remplissage » qui apparaît lorsque l'ont tient compte de l'épaisseur des chaînes ont proposé diverses formules devant représenter $\overline{\lambda^2}$ en fonction du degré de polymérisation. Cette question étant très difficile, il semble que jusqu'ici, les relations proposées dépendent essentiellement des approximations qui sont faites pour conduire les calculs.

Aussi, pour étudier cette question, nous nous contenterons d'adopter pour $\overline{\lambda^2}$ une formule empirique convenablement choisie.

Disons tout de suite, que le cas de la « porosité partielle » ne sera pas traitée dans cette hypothèse, car il y aurait alors indétermination entre le paramètre statistique et le paramètre de « porosité », et nous ne disposerions plus d'un nombre suffisant de résultats expérimentaux. Nous examinerons donc seulement le cas de l'impénétrabilité. Pour rendre compte alors de la variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse, il est nécessaire que l'on ait :

$$\overline{\lambda^2} = b^2 N^{2\beta}$$

où b est un paramètre quelconque et β un nombre compris entre 1/2 et 2/3.

Avec ces hypothèses, la masse équivalente intervenant dans la relation (5) est de la forme :

$$M'_h = \frac{(\Sigma c_i M_i{}^{\beta/2})^6}{\Sigma c_i M_i{}^{3\beta-1}}$$

On peut alors montrer que $M'_h < Mp$. Il s'ensuit que les valeurs Hp obtenues en remplaçant M'_h par Mp dans (5) doivent être plus grande que 1,35 ce qui est conforme aux résultats du tableau II. Toutefois, si l'on examine la variation de M'_h en fonction de β, on constate que M'_h est une fonction croissante de β. On voit alors que pour un même échantillon, les valeurs de Hp obtenues dans la méthyl-éthyl-cétone doivent être plus grandes que celles obtenues dans le toluène ce qui est infirmé par l'expérience.

Une autre hypothèse pour rendre compte du comportement des polystyrols en solution consiste à assimiler les molécules réelles à des ellipsoïdes de révolution impénétrables. La relation (5) permet alors de déterminer le rapport $p = \frac{a}{b}$ des axes. On a en effet dans ce cas :

$$H = \Lambda^{1/3}\, t(p)$$

Les formules Λ(p) et t(p) étant données respectivement par SIMHA, KUHN [15] pour Λ(p) et par F. PERRIN [16] pour t(p) ; si cette hypothèse est exacte, les polystyrols étudiés auraient en solution dans le toluène un allongement compris entre 5 et 14 et dans la méthyl-éthyl-cétone entre 1 et 5.

Autant que la précision de notre analyse nous permet de le dire, ce résultat serait indépendant de la masse. Ceci est en complet désaccord avec nos conceptions de la statistique des chaînes et avec les résultats expérimentaux obtenus par d'autres auteurs utilisant d'autres techniques.

En conclusion, on peut donc dire que jusqu'à présent, c'est le modèle de la particule équivalente sphérique partiellement « poreuse » qui rend le mieux compte de nos résultats expérimentaux, si imparfait que soit ce modèle. Toutefois il n'est pas impossible de penser que l'on puisse trouver un autre schéma plus satisfaisant en particulier du point de vue de la signification physique des paramètres utilisés.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Einstein. — *Ann. Physik*, **19**, 301 (1906), **34**, 592 (1911).
(2) P. Debye et A. M. Bueche. — *J. Chem. Phys.*, n° 6, **16**, 575 (1948).
(3) G. Vallet. — *J. Chim. Phys.*, **47**, 649 (1950).
(4) Ch. Sadron. — *Mémorial des Services Chimiques de l'Etat*, p. 92-119 (1943).
(5) P. Debye. — *J. Chem. Physics*, **14**, 636 (1946).
(7) Ch. Sadron. — *J. Polym. Sci.*, vol. III, n° 6, 812-827 (1948).
(8) J. G. Kirkwood et J. Rieseman. — *J. Chem. Phys.*, n° 6, **16**, 565 (1948).
(9) H. C. Brinkmann. — *Physica*, **13**, 447 (1947), *Appli. Sci. Res.*, A **1**, 27 (1947).
(10) E. D. Kunst. — *Thèse*, Université de Paris (1949).
(11) K. H. Meyer et J. Van Wjick. — *J. Chim. Phys.*, **32**, 549 (1935). *Koll. Zeit.*, **76**, 278 (1936).
Ole Lamm. — *Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsala*, n° 6, 10 (1937).
(12) G. Vallet. — *Rapport à la Commission de Chim. Macromoléculaire*, Congrès Int. d'Amsterdam.
(13) Rothman, S. Simha, R. Weissberg S. G. — *J. Polym. Sci.*, vol. V, n° 1, 141 (1950).
(14) Voir G. Vallet. — *J. Chim. Phys.*, **47**, 653 (1950).
(15) R. Simha. — *J. Phys. Chem.*, **44**, 25 (1940).
W. Kuhn et H. Kuhn. — *Helvetica Chim. Acata*, vol. 58, p. 97 (1944).
(16) F. Perrin. — *J. de Phys.*, 497 (1934) et *J. de Phys.*, 1 (1939).

ANALYSE DE POLYDISPERSITÉ DE SOLUTIONS MACROMOLÉCULAIRES

par Gaston SCHEIBLING
Centre d'Etudes de Physique Macromoléculaire, Strasbourg.

Au cours de cette communication, nous rappelons brièvement le principe de la méthode d'analyse de la polydispersité dans une solution macromoléculaire. Cette méthode repose sur la détermination des constantes de diffusion browniennes des espèces dispersées [1] [2]. Nous passerons ensuite en revue un certain nombre de résultats obtenus récemment de cette façon.

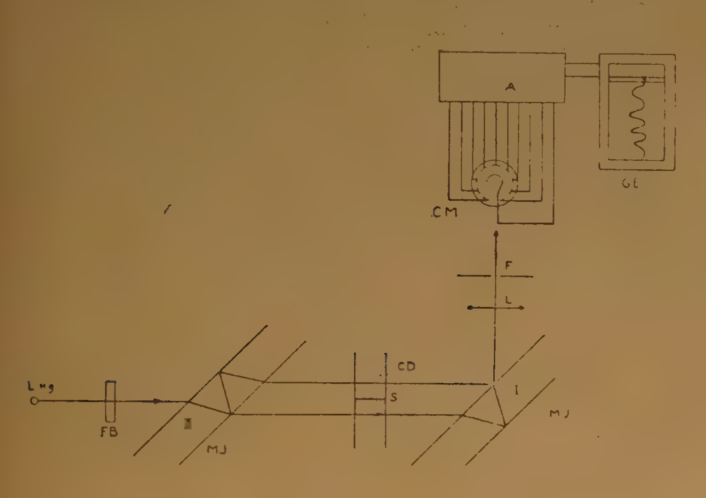


Fig. 1.

A. — Rappel du principe de la méthode.

On fait passer deux rayons lumineux susceptibles d'interférer à travers la cuve à diffusion. Suivant la différence de concentration qu'ils rencontrent sur leur trajet dans la cuve, ils sont en phase ou en opposition de phase et les maxima et minima de lumière sont reçus sur une cellule photoélectrique branchée à un enregistreur (*).

Le phénomène s'inscrit sous la forme d'une sinusoïde à période variable.

Appelons dt le temps nécessaire pour une oscillation complète, c'est-à-dire pour le passage d'une frange.

On a : $\frac{1}{dt} = A\, e^{-\frac{B}{t}}$

où $B = \frac{1}{\Delta}$ à une constante près.

$A = \gamma \Delta^{-1/2}$ à une constante près.

On a aussi : $\ln \frac{1}{dt} = \ln \left(A - \frac{B}{t} \right)$

qui représente une droite en fonction de 1/t.

La pente donne le coefficient de diffusion Δ et l'ordonnée à l'origine donne γ.

La diffusion d'une espèce seule est représentée par une droite (I dans la figure 2).

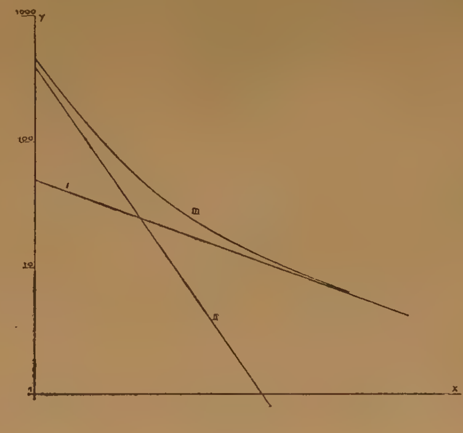


Fig. 2.

S'il s'agit d'un mélange de deux espèces, on aura la courbe résultant de la composition des deux droites (III dans la figure 2).

En général, l'expérience donne une courbe. On cherchera à la décomposer en une somme de droites à chacune des pentes correspondent les constantes de diffusion et la concentration d'une espèce unique-

(*) Ce montage a été modifié depuis, en remplaçant l'interféromètre par un dispositif reposant sur le même principe, mais d'un emploi plus commode.

Pour faciliter les opérations du dépouillement, on peut chercher à établir une méthode automatique, problème que nous sommes en train d'étudier.

B. — CONTROLE DE LA MÉTHODE SUR DES ESPÈCES MOLÉCULAIRES DÉFINIES.

Nous avons contrôlé la méthode en utilisant une solution contenant une seule espèce moléculaire.

Les vérifications ont porté, en particulier, sur le saccharose, le galactose, l'insuline, le phtalate de diallyle et certaines préparations d'ovalbumine (*).

Dans tous les cas, on obtient bien une droite, ce qui veut dire que, dans le domaine des concentrations étudiées pour ces corps, la loi de diffusion est représentée par une loi analogue à celle que la théorie prévoit pour la concentration nulle (loi de FICK). D'autre part, on retrouve bien au dépouillement la concentration nulle exprimée en différence d'indice (nombre de franges).

La figure 3 — tirée de la publication de Mlle M. CHAMPAGNE dans le présent fascicule — montre le résultat obtenu sur une fraction d'ovalbumine.

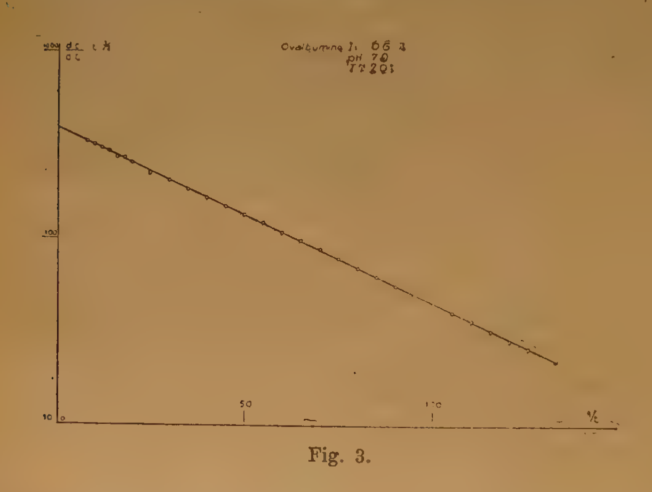


Fig. 3.

D'autres exemples figurent dans les publications déjà citées ci-dessus.

b) *Effet de la concentration.*

Les mesures faites à différentes concentrations sur les sucres montrent que le coefficient de diffusion varie très légèrement avec la concentration dans la zone étudiée qui va de 0,1 à 1 %.

En particulier, la constante de diffusion du saccharose semble présenter un maximum à la concentration 0,25 % (voir tableau 1)

TABLEAU 1

		$\Delta \times 10^{6}$
Saccharose		
	1 %	3,9
	0,5	4,15
	0,25	4,26
	0,15	4,12
Galactose	0,5 %	5,30
	0,25	5,33
	0,15	5,26
Insuline	0,10 %	1,50

Cette variation, cependant, est faible et c'est ce qui explique que, au cours d'une diffusion, la droite obtenue expérimentalement ne s'écarte pas sensiblement de la droite théorique.

Pour l'ovalbumine, Δ est indépendant de la concentration utilisée entre 0,2 et 1,2 %.

c) En général, la courbe obtenue par enregistrement présente des irrégularités sensibles dans les premiers temps qui suivent la mise en contact.

Nous avons constaté une amélioration si l'on fait diffuser la solution en expérience contre une autre solution, mais à une concentration plus faible.

d) Pour contrôler la validité de l'analyse et la polydispersité, nous avons étudié des mélanges de sucres (fig. 4).

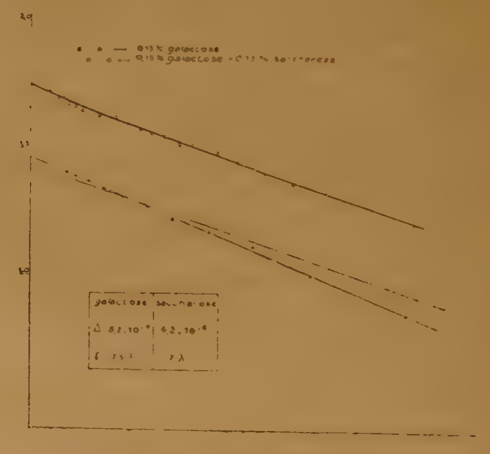


Fig. 4.

L'analyse permet de retrouver les coefficients de diffusion et les concentrations des deux constituants avec une bonne précision ainsi qu'on le constate sur la légende de la figure 4.

e) *Analyse de milieux polydisperses.*

Nous avons appliqué cette méthode d'analyse de la polydispersité à des solutions d'albumine, à des

(*) Dans le cas général, les solutions d'ovalbumine sont légèrement polydisperses, ainsi que nous verrons plus loin.

sérums sanguins et à des solutions de polystyrols.

a) *Ovalbumine.*

On trouvera dans la communication suivante les mesures de Mlle Champagne relative aux solutions d'ovalbumines.

Signalons simplement que la méthode a permis de voir :

1°) que des solutions d'ovalbumines étaient soit monodisperses, soit polydisperses ou plus exactement bidisperses suivant leur préparations.

2°) que les pH acides provoquent l'apparition d'une polydispersité.

3°) Enfin, qu'une solution monodisperse à l'origine devient polydisperse par dénaturation à la chaleur et l'on obtient les coefficients de diffusion et les concentrations des nouveaux constituants.

b) *Sérums sanguins.*

Nous avons essayé ce que donnerait notre méthode d'analyse sur des échantillons de sérums humains que Mlle Urban des Hospices Civils de Strasbourg nous a procuré et sur lesquels elle avait procédé à des titrations albumine-globuline.

La figure 5 donne quelques courbes de diffusion obtenues.

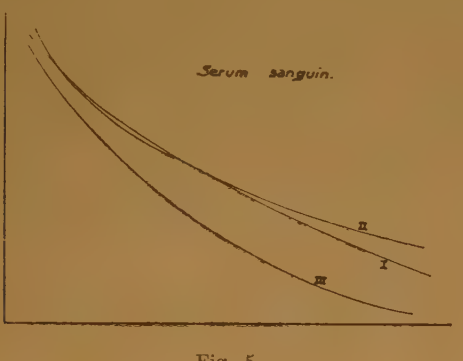


Fig. 5.

La courbe I correspond au sérum normal. Sur quatre sérums donnés comme normaux, trois ont donné des courbes pratiquement superposables à la courbe I ; le quatrième, donné primitivement comme normal, a été aberrant à la diffusion et il s'est avéré par la suite qu'il provenait d'un sujet chez qui on venait de découvrir un cancer du pancréas.

Les courbes provenant de sujets malades sont en général différentes de la courbe I. Les courbes III en donne un exemple.

Le dépouillement de la courbe du sérum normal indique la présence de trois constituants.

Le premier a une constante de diffusion sensiblement égale à celle que l'on trouve dans les solutions de sérum-albumine de bœuf et de cheval.

Le deuxième et troisième seraient des constituants du groupe des globulines. La proportion relative entre les « globulines » et la sérumalbumine ainsi qu'elle est déterminée par les mesures de diffusion, varie dans le même sens, pour les différents sérums, que la proportion déterminée par les méthodes chimiques.

c) *Polystyrols.*

Dans tous les cas, les courbes de diffusion peuvent être décomposées en un petit nombre de droites correspondant à une espèce homogène.

Nous ne voulons pas dire par là que la répartition des espèces moléculaires en solution n'est pas une répartition continue. La limitation du nombre des espèces décelables par notre méthode est due simplement à la limitation de son pouvoir séparateur. Chaque espèce déterminée par notre analyse correspond en réalité à une zone plus ou moins étendue des constantes de diffusion.

La figure 6 représente la composition, ainsi déterminée, de quatre fractions différentes de polystyrols d'origines diverses.

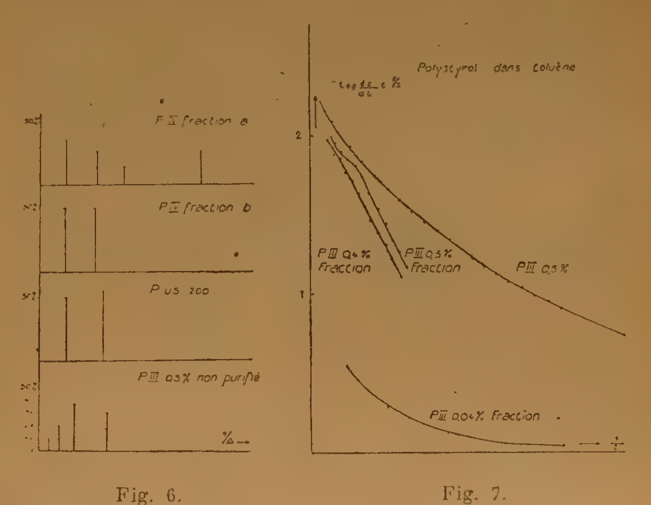


Fig. 6. Fig. 7.

La figure 7 représente quelques mesures faites sur des solutions provenant du polystyrol PIII (courbe IV, fig. 6) reprécipité de sa solution dans le toluène au moyen de l'acétone (en excès). Un quart de la masse totale a été ainsi éliminé.

Cette fraction semble, si l'on opère avec des concentrations initiales de l'ordre de 0,5 %, consti-

tuée par une espèce unique. Mais si on opère avec une concentration initiale de 0,04 %, on observe à nouveau l'effet d'une certaine polydispersité. Nous interprétons ce fait en admettant que la concentration de 0,5 % est suffisamment forte pour que les macromolécules s'entraînent les unes les autres

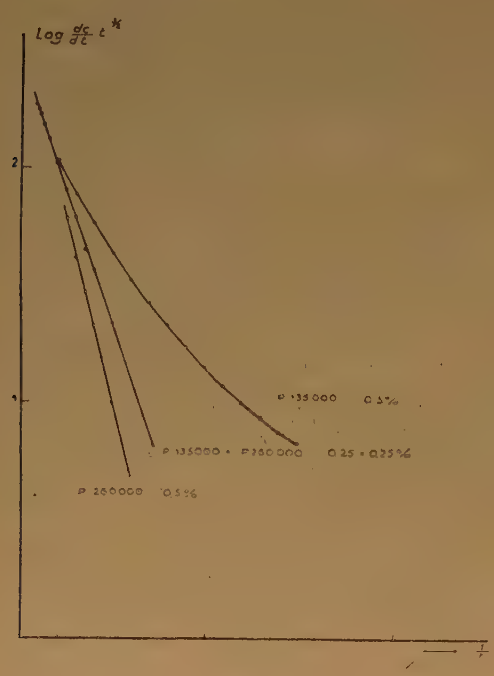


Fig. 8

au cours de la diffusion de telle sorte que la polydispersité ne peut apparaître. Dans ce cas, la constante de diffusion mesurée représente une valeur moyenne.

Cela posé, nous avons déterminé la constante de diffusion d'un mélange de deux fractions de polystyrols dont chacune avait été analysée séparément. La figure 8 représente la courbe de diffusion d'une fraction de masse osmotique moyenne de 280.000 apparemment monodisperse et celle d'une fraction de masse osmotique 135.000 faiblement polydisperse.

Le mélange des deux a été fait dans la proportion 1 : 1.

On obtient une droite correspondant à un milieu apparemment monodisperse dont le coefficient de diffusion serait $\Delta = 1{,}6.10^{-7}$.

Nous pouvons donc conclure qu'à cette concentration, nous nous trouvons dans le cas déjà vu ci-dessus, où les molécules s'entraînent les unes les autres au cours de la diffusion.

On voit que l'emploi de la méthode donne des résultats d'autant plus détaillés que la concentration initiale est plus basse.

Il y a donc avantage évident à employer des solutions dont la dilution est la plus grande possible. On est limité en cela par la petitesse des différences d'indice de réfraction et surtout par la petitesse des différences de densité entre le solvant et la solution, ce qui rend le système instable.

Dans ce cas, la moindre hétérogénéité de température ou la moindre perturbation mécanique bouleversent le phénomène et rendent impossible toute mesure.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Scheibling G., *J. de Phys.*, **11**, n° 2, (févr. 1950), p. 55.

(2) Scheibling G., *J. Chim. Phys.*, **47**, n° 7-8 (1950), p. 688.

(3) Mlle M. Champagne, *J. Chim. Phys.*, **47**, n° 7-8 (1950), p. 693.

(4) Mlle M. Champagne, *J. Chim. Phys.*, article dans le présent numéro.

VISCOSITÉ D'UNE SOLUTION ÉTENDUE DE SPHÈRES RIGIDES

par J. B. DONNET
Centre d'Etudes de Physique Macromoléculaire, Strasbourg.

INTRODUCTION

Les mesures de viscosité sont de plus en plus utilisées pour l'étude de la structure des enchaînements moléculaires, ce qui est dû à leur simplicité et à l'importance des renseignements que l'on peut tirer de ces mesures.

Il ne faut cependant pas perdre de vue que la théorie fondamentale, celle de la viscosité d'une solution de particules sphériques rigides, n'a pas encore été vérifiée expérimentalement pour des particules de diamètre inférieur à 3.000 Å.

Nous nous sommes proposés de tenter cette vérification expérimentale avec une solution aqueuse de noir de carbone.

I. Théorie de la viscosité des particules sphériques.

La première théorie, devenue classique, est due à Einstein [1] qui a calculé la viscosité d'une suspension de sphères rigides par voie purement hydrodynamique, en intégrant les équations de Stokes-Navier sous les hypothèses suivantes :

1) Les particules en suspension sont des *sphères rigides*, dont les dimensions sont grandes devant les dimensions moléculaires du solvant, de telle sorte que ce dernier puisse être considéré à l'échelle des particules, comme un fluide continu et que l'équation de Stokes soit valable.

2) Les particules sont infiniment éloignées les unes des autres et sont cinétiquement indépendantes, c'est-à-dire qu'il n'y a pas *d'interactions hydrodynamiques*.

3) L'écoulement est *laminaire*.

4) Le solvant *adhère* à la particule.

Dans ces conditions, Einstein a montré que si nous appelons η_r *la viscosité relative* de la solution $\left(\eta_r = \frac{\eta_c : \text{viscosité de la solution}}{\eta_o : \text{viscosité du solvant}}\right)$ et φ la concentration en volume des sphères ; $\varphi = \frac{\text{volume des sphères}}{\text{volume de la solution}}$ on a l'équation (1).

$$\eta_r = 1 + 2{,}5\,\varphi \tag{1}$$

Cette théorie est valable pour l'écoulement de Couette, mais R. Simha [2] a montré qu'elle est également valable pour l'écoulement capillaire encore appelé écoulement de Poiseuille.

Ce calcul a été fait par une méthode plus simple, par Guth et Mark [3] qui sont arrivés au même résultat qu'Einstein.

II. Influence des interactions hydrodynamiques.

L'influence des interactions hydrodynamiques, c'est-à-dire de la concentration a été calculée par de nombreux auteurs.

D'une façon générale, on peut écrire :

$$\eta_r = 1 + 2{,}5\,\varphi + A\varphi^2 + B\varphi^3 + \ldots \tag{2}$$

Les résultats divergent sur la valeur des coefficients A et B, et nous signalerons que deux auteurs sont en désaccord avec le premier terme K = 2,5. Il semble cependant que cette valeur soit correcte. V. Vand [4] a récemment encore refait le calcul des différents termes du développement et il retrouve K = 2,5.

Le tableau I résume les différentes valeurs proposées pour les coefficients du développement de η_r.

Tableau I

$$\eta_r = 1 + K\varphi + A\varphi^2 + B\varphi^3 + \ldots$$

Nom de l'auteur			K	A	B
E. Hatschek	[5]	1910	4,5	—	—
A. Einstein	[1]	1911	2,5	4,4	—
M. Kunitz	[6]	1926	4,5	12	25
E. Guth	[7]	1936	2,5	14,1	—
F. Eirich R. Simha	[8]	1936	2,5	8	40
V. Vand	[4]	1948	2,5	7,349	—

* déduite empiriquement de résultats expérimentaux. Voir aussi à ce sujet : Baker [26], de Bruins [27].

Nous indiquons plus loin que des vérifications expérimentales soignées de EIRICH et VAND ont vérifié les deux premiers termes K = 2,5 et A = 8.

En tout état de cause, on voit que même pour les plus grandes valeurs proposées pour le deuxième terme une concentration de 1 % en volume donnera au plus une augmentation de 1,5 *pour mille* sur η_r, ce qui est, dans les meilleures conditions possibles, au plus de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales sur η_r, on peut donc négliger ce deuxième terme pour les concentrations $0 \leq c \leq 1$ %.

On aura alors si $\eta_r - 1 = \eta_{sp} = 2{,}5\ \varphi$

$$\frac{\eta_r - 1}{\varphi} = \frac{\eta_{sp}}{\varphi} = 2{,}5 = \text{Cte}.$$

c'est-à-dire que si les interactions hydrodynamiques sont négligeables, on doit avoir :

$$\frac{\eta_{sp}}{\varphi} = \text{C}^{\text{te}}. \qquad (3)$$

Influence de la température et du mouvement brownien.

La théorie montre que le mouvement brownien n'a pas d'influence sur la viscosité d'une solution de sphères rigides ([37]).

Ainsi, la seule influence de la température étant d'augmenter le mouvement brownien, une solution de sphères rigides ne devrait *pas comporter d'effet de la température sur* η_r.

Influence du gradient de vitesse de l'écoulement.

La seule limitation théorique est celle de l'écoulement laminaire, ainsi dans ces limites, *il ne doit y avoir aucune influence du gradient.*

En résumé, une solution infiniment diluée de sphères rigides sera caractérisée par :

η_r : indépendant du gradient de vitesse.
η_r : indépendant de la température.
$\frac{\eta_{sp}}{\varphi}$ = Cte.

III. VÉRIFICATIONS EXPÉRIMENTALES EXISTANTES.

Le tableau II résume les tentatives de vérifications expérimentales de la théorie d'EINSTEIN qui ont été tentées, à notre connaissance, jusqu'à ce jour.

Il faut y ajouter un certain nombre de mesures sur des substances organiques, mais il s'agit soit de substances dont la solution présente un effet thermique, comme la saccharose ([1]) ([16]) ([17]) ([18]), ou de substances diverses dont on ignore la forme et les dimensions. ([19]) ([20]) ([21]) ([22]).

Les résultats de ces mesures doivent donc être interprétés avec beaucoup de prudence, et ne peuvent être utilisés tels quels pour l'étude de la validité de la loi d'EINSTEIN.

Nous mentionnerons enfin les mesures de WARD et WHITMORE ([23]) et de Mme DOBRY ([24]) ; ici encore, il

TABLEAU II. MODÈLES RIGIDES

Modèle	Dimensions moyennes	K	Auteurs	Année
Sphères de verre. Spores ..	série de sols de 80 - 50 μ	2,5 ± 0,1	EIRICH F. ([9]) BUNZL MARGARETHA	1936
Sphères de verre	1 sol de 65 μ	2,5 ± 0,1	VAND V. ([10])	1948
Sphères de verre	sols de 30 à 10 μ	2,5	ROBINSON J. V. ([11])	1949
Gomme gutte et Mastics ...	4 — 0,3 μ	2,9 ± 0,1	BANCELIN M. ([12])	1911
Iodure de Pb - I Pb - ..... Carborandum CSi	~ 3.000 Å	5 ± 1 18 ± 1	DUCLAUX J. ([13]) SACHS D.	1931
Soufre*	de 1.000 Å à (100 Å)	4,5 { 3 5	ODÉN SVEN ([14])	1912
Or Colloïdal+	> 1.000 Å (l'auteur dit 100 Å)	35 ± 1	SACHS D. ([15])	1931
Carbone	320 Å	7,8 ± 0,5	DONNET J. B.	1951

* Ce que l'on sait des sols de soufre. ([28]) ([29]) Permet d'admettre la forme sphérique ou une forme très voisine.

\+ Ce que l'on sait des sols d'or. ([30]) ([31]) Montre qu'une forme voisine de la forme sphérique est probable, d'autre part les dimensions des particules de ce sol sont mal connues par suite de l'impossibilité de les mesurer au microscope ordinaire, seule méthode possible à cette époque, il en est de même des particules des sols de soufre de S. ODÉN.

faut faire quelques réserves sur la rigidité et la porosité des modèles choisis.

Du tableau II, il ressort que pour des particules dont le diamètre est compris entre 80 μ et 0,3 μ, la loi est vérifiée (bien que BANCELIN ait trouvé K = 2,9 au lieu de 2,5 et que cette valeur 2,9 ait été confirmée par J. DUCLAUX).

Les discordances apparaissent en dessous de cette limite, et sont supérieures de beaucoup aux erreurs expérimentales.

Nous verrons dans la discussion de nos propres résultats à quelles causes on peut les attribuer.

D'autre part, il faut noter que d'une façon générale *aucun* des auteurs n'a vérifié l'absence simultanée sur la suspension qu'il étudiait d'influence de la température et du gradient.

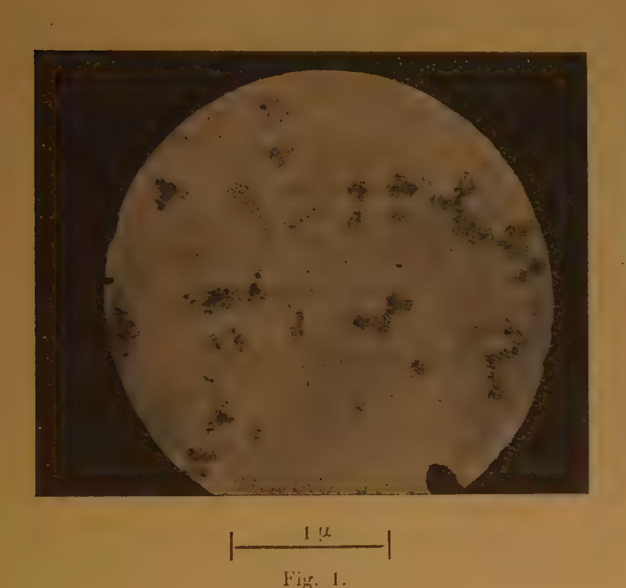


Fig. 1.

Ainsi, aussi bien en raison des grandes discordances observées pour le cas des particules de petit diamètre que par suite de l'absence de vérifications des deux conséquences importantes de la théorie, nous a-t-il semblé nécessaire d'entreprendre une série de mesures sur un sol de sphères dont nous connaîtrions les dimensions.

IV. Mesures sur un sol de noir de carbone.

1) Nous avons utilisé un sol de noir de carbone dont la dispersion dans l'eau est rendue stable en *oxydant la surface* des particules par l'hypochlorite de Na [32], de telles suspensions sont stables dans le domaine de concentration où nous avons fait nos mesures, c'est-à-dire entre 0,2 et 1 %.

La préparation des sols stables de noir de carbone, aussi bien dans l'eau que dans les solvants organiques ne sera pas traitée ici, nous réservant de le faire dans une autre publication.

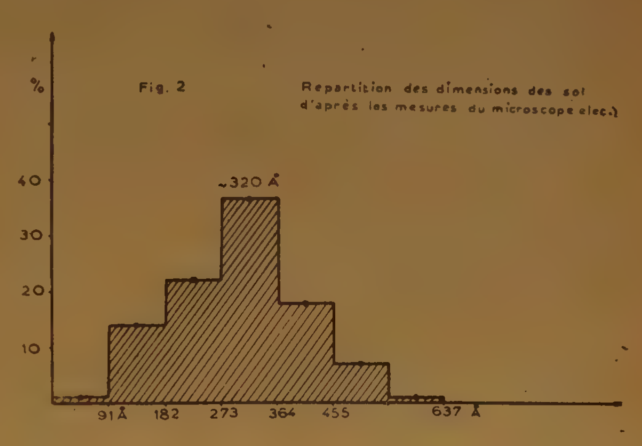


Fig. 2.

La suspension utilisée pour nos mesures de viscosité a été préparée dans de l'eau bidistillée dépoussiérée avec laquelle ont été faites toutes les dilutions de la solution mère à 1 %.

Nous avons mesuré au pycnomètre la densité des particules de carbone black contenues dans ce sol, elle est de :

$$d_{21^\circ C} = 1,632 \pm 0,001$$

Cette valeur est en accord convenable avec les valeurs généralement obtenues pour la densité des noirs de carbone [33].

L'étude des dimensions des particules contenues dans ce sol, ainsi que la répartition de ces dimensions, a été faite au microscope électronique du laboratoire du Professeur H. FORESTIER. Nous avons mesuré, par la méthode de RUSKA [34] le grossissement utilisé dans ces mesures. La figure 1 donne l'allure des particules sur le film porte-objet, la figure 2 donne la répartition des dimensions.

2) *Mesures de viscosité.*

Les mesures ont été faites au viscosimètre capillaire type UBBELHODE avec un montage analogue à celui décrit par MEYER et VAN WYCK [35] et réalisé par G.

VALLET. Les corrections de parois sont entièrement négligeables étant donné les dimensions des particules, de même nous avons choisi des temps d'écoulement compris entre 250 et 500 sec., ce qui élimine les corrections d'HAGENBACH et les corrections hydrostatiques.

Les viscosités relatives mesurées sont comprises entre 1,05 et 1,01 et nos mesures n'ont été possibles que grâce à la grande précision que permettait l'appareillage utilisé.

La figure 3 donne les valeurs de η_r en fonction de la température. Il n'y a aucune influence de la tempé-

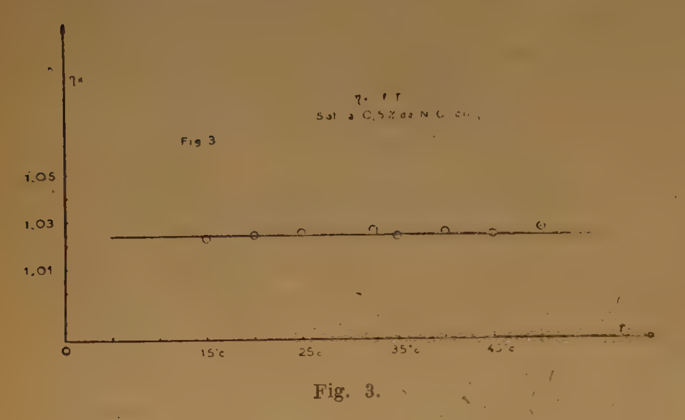


Fig. 3.

rature entre 10 et 50° C. Ces limites étant imposées par la nature du solvant.

La figure 4 donne les valeurs de η_r en fonction du gradient de vitesse de l'écoulement entre 1.000 et

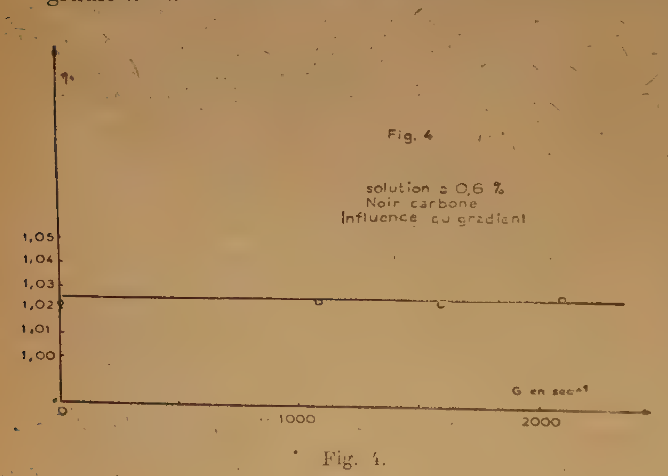


Fig. 4.

2.000 sec^{-1}, mesuré au capillaire, le gradient moyen étant calculé par la formule de KROEPLIN [36]. Il n'y a aucune variation de η_r ; une mesure faite par J. POUYET au viscosimètre de COUETTE donne également la même valeur de η_r, aux erreurs d'expérience près pour un gradient de 0,25 sec^{-1}.

La figure 5 donne les valeurs de η_{sp} en fonction de la concentration ; on voit qu'aux erreurs d'expériences près, $\frac{\eta_{sp}}{\varphi} = C^{te}$.

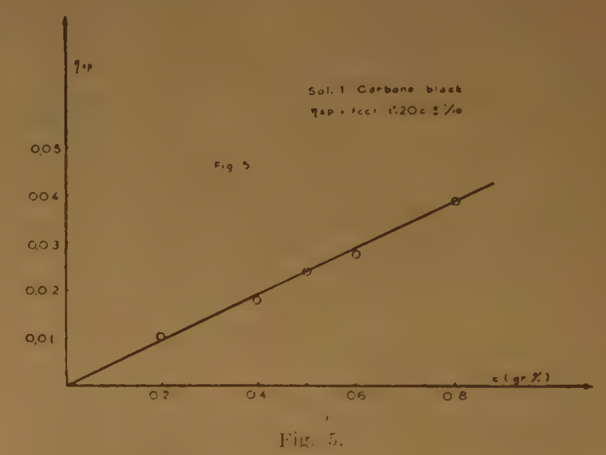


Fig. 5.

Compte tenu de la densité des particules au pycnomètre, on a pour la solution étudiée de noir de carbone :

$$\frac{\eta_{sp}}{\varphi} = 7,8 \pm 0,5$$

Cette valeur est la valeur moyenne de douze mesures faites à des températures, gradient, concentrations différentes (chaque mesure ayant été répétée 8 à 10 fois).

V. *Discussion des résultats.*

La viscosité réduite $\frac{\eta_{sp}}{\varphi}$ est constante dans tout le domaine de concentration étudié, la solution de noir de carbone peut donc être considérée, dans cet intervalle, comme une solution infiniment diluée.

Comme la théorie le fait prévoir, nous observons bien que η_r est indépendant de la température et du gradient.

Mais K = 7,8 au lieu de 2,5 et il y a lieu de chercher les causes de ce désaccord.

a) La première hypothèse que l'on pourrait invoquer est celle d'une agglomération des particules ; en effet, les photographies au microscope électronique montrent *toujours*, et nous en avons fait un assez grand nombre, un assemblage des petites sphères en forme de chapelet.

Si de tels chapelets existent au sein de la solution, ils pourraient être soit des assemblages rigides, soit des pelotes comparables (à une autre échelle) aux macromolécules en chaîne.

Dans le premier cas, la théorie de SIMHA ([38]), KUHN ([39]), théorie vérifiée par l'expérience ([40]), ([41]), ([42]) indique qu'une solution de bâtonnets rigides de même viscosité intrinsèque que notre solution de noir de carbone, serait composée de bâtonnets d'allongement ~ 10. Cette solution présenterait probablement de la viscosité de structure entre $G = 0{,}25$ et $G = 2.000\ sec^{-1}$. Si, d'autre part, nous avions à faire à des pelotes statistiques, on devrait s'attendre à une variation de η_{sp}/φ avec la concentration, et il y aurait sans doute un effet thermique.

Nous reviendrons sur cette question, car on peut attribuer les associations de particules observées au microscope électronique à la méthode de préparation des échantillons et nous chercherons à l'établir.

b) La deuxième hypothèse pourrait être, étant donné la dimension des particules contenues dans le sol étudié, que la loi de STOKES n'est plus valable dans ce domaine. Cependant JAEGER ([43]) a montré que la loi de STOKES demeurait valable jusqu'aux dimensions des ions électrolytiques ; et le seul cas, à notre connaissance, où une non-validité de la loi de STOKES a été mise expérimentalement en évidence, est celui de la diffusion du tétrabrométhane dans le tétrachloréthane étudié par COHEN et de BRUINS ([44]), c'est-à-dire un cas où les dimensions des particules sont les mêmes que celles du solvant ; nous en sommes encore loin.

d) Une autre hypothèse serait celle d'une augmentation de la viscosité par effet électrovisqueux.

On appelle ainsi l'augmentation de viscosité d'une suspension lorsque les particules acquièrent une charge sous forme de double couche diffuse. Ce phénomène entre en jeu chaque fois que les particules chargées se déplacent par rapport au milieu de suspension.

La théorie en a été faite par SMOLUCHOWSKI ([45]) et KRASNY-ERGEN ([46]) ; elle a été modifiée récemment par BOOTH ([47]).

Sans insister sur cette dernière hypothèse, sur laquelle nous reviendrons ultérieurement, mentionnons qu'elle seule permettrait d'expliquer les grandes valeurs de K obtenues par J. DUCLAUX ([13]) et Mlle SACHS ([15]), car en particulier avec les sols d'or, les allongements, auquel conduit $K = 35$, allongements de l'ordre de 20 à 30, sont extrêmement improbables sinon impossibles, étant donné ce que l'on sait, par ailleurs, des sols d'or, et en outre le fait que les sols d'or ne montrent aucune tendance à l'agrégation, comme c'est le cas dans nos sols de noir de carbone.

e) On pourrait également songer à invoquer une solvatation des particules qui aurait pour effet de multiplier par 3 leur volume, c'est-à-dire qui ferait passer le rayon de la particule de 160 à 230 Å, ce qui suppose *une très forte* couche de molécules d'eau adsorbée ; une telle couche adsorbée présenterait *nécessairement* un effet thermique.

f) Nous mentionnerons, pour terminer, un travail récent de WARD et WHITMORE ([23]) qui semble montrer une influence de la polydispersité sur K, la polydispersité de notre sol ne nous semble cependant pas suffire pour expliquer de façon satisfaisante la valeur trouvée de K.

L'auteur tient à remercier ici M. le docteur W. R. SMITH et LA GODFREY, L. CABOT. Inc. — qui ont mis à sa disposition l'échantillon de noir de carbone, — MM. G. VALLET et J. POUYET qui lui ont laissé la disposition de leurs montages de viscosité, ainsi que Mlle G. BOISSIER du Laboratoire de Microscopie Electronique de la Faculté des Sciences de Strasbourg pour son aide lors des mesures de microscopie électronique.

Strasbourg, 2 avril 1951.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. EINSTEIN. — *Ann. der Physik*, **19**, 289 (1906) et **34**, 512 (1911).
(2) R. SIMHA. — *Koll. Zeit.*, **76**, 16 (1936).
(3) E. GUTH et H. MARK. — *Erg. Exakt. Naturwiss.*, **12**, 115 (1933).
(4) V. VAND. — *J. Phys. Coll. Chem.*, **52**, 277 (1948) et *Nature*, **155**, 364 (1935).
(5) E. HATSCHEK. — *Koll. Zeit.*, **7**, 301 (1910).
(6) M. KUNITZ. — *J. Ges. Phys.*, **9**, 715 (1926).
(7) E. GUTH. — *Koll. Zeit.*, **74**, 147 (1936).
(8) F. EIRICH et R. SIMHA. — *Sitzungsber. der Math. Naturwiss.*, **12**, 115 (1933).
(9) F. EIRICH, M. BUNZL, et H. MARGARETHA. — *Koll. Zeit.*, **74**, 376 (1936).
(10) V. VAND. — *J. Phys. Coll. Chem.*, **52**, 300 (1948).
(11) J. V. ROBINSON. — *J. Phys. Coll. Chem.*, **53**, 1042 (1949).
(12) M. BANCELIN. — *C. R. Acad. Sci.*, **152**, 1382 (1911) et *Koll. Zeit.*, **9**, 154 (1911).
(13) J. DUCLAUX et D. SACHS. — *J. Chim. Phys.*, **28**, 511 (1931).
(14) SVEN ODEN. — *Zeit. Phys. Chem.*, **78**, 682 (1912) et *Zeit. Phys. Chem.*, **80**, 709 (1912).
(15) D. SACHS. — *J. Chim. Phys.*, **29**, 280 (1932).
(16) C. JONES et S. K. TALLEY. — *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 624 (1933).
(17) B. PRASAD. — *J. Indian Chem. Soc.*, **12**, 499 (1935).
(18) E. W. WASHBURN et G. Y. WILLIAMS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **35**, 750 (1913).
(19) W. BILTZ et A.V. VEGESACK. — *Zeit. Phys. Chem.*, **73**, 507 (1910).

(20) H. R. Kruyt et K. C. Winkler. — *Koll. Beih.*, **32**, 374 (1931).
(21) K. H. Klaassens et R. Houwink. — *Koll. Zeit.*, **76**, 217 (1936).
(22) Harrisson. — *J. Soc. Dyers. Color.*, **27**, 84 (1911).
(23) S. G. Ward et R. L. Whitmore. — *Brit. J. Applied Phys.*, **1**, 286 (1950).
(24) A. Dobry. — *J. Chim. Phys.*, **47**, 402 (1950).
(25) V. Vand. — *J. Phys. Coll. Chem.*, **52**, 314 (1948).
(26) F. Bakers. — *J. Chem. Soc.*, **103**, 1653 (1913).
(27) H. de Bruins. — *Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas*, **61**, 863 (1942).
(28) J. Turkevich, J. Hillier. — *Analytical Chemistry*, **21**, 475 (1949).
(29) D. Beischer. — *Zeit. Elektrochem.*, **49**, 463 (1943) et **49**, 479 (1943).
(30) K. La.Mer, M. D. Barnes et autres. — *J. Coll. Sciences*, **1** (1946) et une série d'articles qui se suivent dans *J. Coll. Sci.*
(31) W. Pauli. — *J. of Coll. Sci.*, **2**, 331 (1947).
(32) Méthode de la Godfrey, L. Cabot. Inc. Boston Mass., U. S. A. Patent 2.439.442, 13.4.1948.
(33) Citons entre autre : Harkins Ewing. — *J. of Amer. Chem. Soc.*, **43**, 1787 (1921). — Gelman et Mornis. — *Ind. Eng. Chem.*, **4**, 157 (1932).
(34) B. von Barries et E. Ruska. — *Naturwissenschaften*, **27**, 587 (1939).
(35) H. Meyer et A. van Wyck. — *J. Chem. Phys.*, **32**, 549 (1949).
(36) H. Kroepeln. — *Ber. Deutsch. Chem. Gesell.*, **62**, 3056 (1921).
(37) Ch. Sadron. — *Proceddings Int. Rheol. Congress*, North Holland Publishing Co (1948).
(38) R. Simha. — *J. Phys. Chem.*, **44**, 25 (1940).
(39) W. Kuhn. — *Helv. Chem. Acta*, **28**, 97 (1945).
(40) M. A. Lauffer et W. M. Stanley. — *Chem. Review*, **24**, 303 (1939) et M. A. Lauffer. — *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1188 (1944).
(41) J. B. Donnet, H. Zbinden, H. Benoit, M. Daune, N. Dubois, J. Pouyet, G. Scheibling et G. Vallet. — *J. Chim. Phys.*, **47**, 52 (1950).
(42) G. Vallet. — *J. Phys.*, VIII et IX, 62 S (1950).
(43) F. M. Jaeger. — *Second report on Viscosity and Plasticity*, p. 96, N. V. Noord. Hollandsche Vikt... Amsterdam (1938).
(44) E. Cohen et H. de Bruins. — *Zeit. Phys. Chem.*, **103**, 404 (1923).
(45) M. von Smoluchowski. — *Koll. Zeit.*, **18**, 190 (1916).
(46) W. Krasmy-Ergen. — *Koll. Zeit.*, **74**, 172 (1936).
(47) F. Booth. — *Proc. Roy. Soc. of. London*, **203**, 533 (1950.

IDENTIFICATION SUR LES SOLIDES VINYLIQUES PLASTIFIÉS DU POIDS MOLÉCULAIRE MOYEN DES MOLÉCULES VINYLIQUES

par Pierre GIRARD, Paul ABADIE, Robert CHARBONNIERE
Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris.

Les hypothèses moléculaires de la théorie de DEBYE relative à la dispersion diélectrique des molécules polaires et les équations qui en dérivent concernent les gaz où les solutions très diluées. Cependant les auteurs qui ont expérimenté sur des solides polaires ont observé que les courbes de ces solides, tout en différant considérablement des courbes théoriques de DEBYE en reproduisent les caractéristiques essentielles ; l'exemple classique est celui de la glace par rapport à l'eau : même forme sygmoïde des courbes de dispersion, mais situées dans une région de fréquences bien plus basses et avec une pente plus étalée, mêmes courbes en cloche pour l'absorption, mais plus larges, avec, par conséquent, plusieurs temps de relaxation (τ) au lieu d'un. Ces similitudes autorisent à accepter, comme l'ont fait d'ailleurs ces auteurs, que l'hypothèse moléculaire essentielle de la théorie de DEBYE, à savoir : la polarisation d'orientation des molécules polaires, s'applique à la dispersion diélectrique des solides polaires, mais avec une signification du terme de frottement intervenant dans l'effet de relaxation toute autre que celle qu'il a dans le cas des gaz ou des solutions.

Aussi, tout en nous laissant guider, comme les similitudes sus-indiquées nous y autorisent, par les hypothèses moléculaires de la théorie de DEBYE, devons-nous toujours avoir présentes à l'esprit les considérables différences de conditions que cette théorie, précieux modèle de référence, suppose et celles réalisées dans les expériences effectuées sur les solides.

Ces remarques faites, disons tout de suite qu'un résultat intéressant à quoi conduit l'analyse des courbes de pertes diélectriques des solides vinyliques, et probablement, d'une façon plus générale, de solides constitués par de grosses molécules polaires, est de permettre l'identification (nous disons l'identification et non pas la détermination) du PM moyen des grosses molécules qui les composent. Dans un mémoire publié dans le *Journal de Chimie-Physique* (t. 47, 1950, nos 7-8), nous avons décrit les bases expérimentales sur lesquelles repose cette identification dans le cas d'un solide vinylique non plastifié.

Lorsque le solide vinylique est plastifié, et c'est le cas le plus habituel, le principe de la méthode, toujours basée sur l'analyse des courbes de pertes diélectriques est assez différent.

C'est l'exposé des données expérimentales utilisées dans ce cas qui fera l'objet de cette brève communication. A vrai dire, les expériences qui nous ont servi à l'établir sont des expériences préliminaires. Elles n'ont pas encore été faites dans des conditions rigoureuses, c'est-à-dire exactement comparatives quant à la température, et avec une concentration en plastifiant exactement la même : cependant, le défaut de rigueur de ces expériences ne change rien au principe même et à la validité de la méthode.

Nous disposions de disques (*) solides différents par les PM moyens des molécules de chlorure de polyvinyle. Ces PM, pour être aussi homogènes que possible, provenaient de longues et soigneuses séparations. Ils étaient respectivement de 23.000 — 46.000 — 72.000 et 125.000 (détermination par la méthode osmotique). La concentration du plastifiant (dioctyl phtalate) dans le solide variait de 35 à 40 %.

Les courbes de tg δ de ces différents échantillons ont été relevées à 16° et 27° entre 25 périodes et 1 Mc, et tout de suite apparut une importante différence entre ce qu'auraient été dans le même intervalle de fréquences les courbes de pertes de ces mêmes échantillons non plastifiés.

En effet, dans les régions de fréquences inférieures à 1 Kc, nous voyons apparaître des courbes de conductivité ionique fort différentes des courbes de pertes proprement dites notamment en ceci qu'elles ne passent pas par un maximum. Ces courbes viennent se raccorder aux courbes de pertes véritables qui sont les seules qu'on enregistre lorsque le solide vinylique n'est pas plastifié. Les courbes de conductivité ionique qui apparaissent avec l'introduction du plastifiant correspondent dans l'expression de tg δ à une valeur de $\frac{1}{\rho}$ qui n'a plus la significa-

(*) Nous saisissons, ici, l'occasion de remercier vivement MM. FREJAQUE et THIESSE.

tion d'une perte diélectrique, mais celle d'un débit ionique.

Il apparaît aussitôt sur la figure 1 que les fréquences correspondant à la région de leur raccordement avec les courbes de pertes proprement dites sont d'autant plus grandes que le PM moyen de la molécule vinylique est plus petit. Il convient de noter que la plastification peut ne pas faire apparaître de telles courbes de conductivité. Il est possible en effet, de préparer des plastifiants qui ne sont pas conducteurs. On y a recours dans les cas où la matière plastique doit avoir les qualités d'un bon diélectrique. Par exemple pour les câbles. Avec de tels plastifiants « désionisés », cette courbe de conductivité disparaîtrait et on n'aurait plus à faire de nouveau qu'à des courbes de pertes diélectriques proprement dites. Celle relative au chlorure de polyvinyle et celle relative au plastifiant « desionisé » que nous n'avons pas relevée mais qui, d'après sa masse moléculaire, devrait se situer dans une région de fréquences supérieure à 1 Mc.

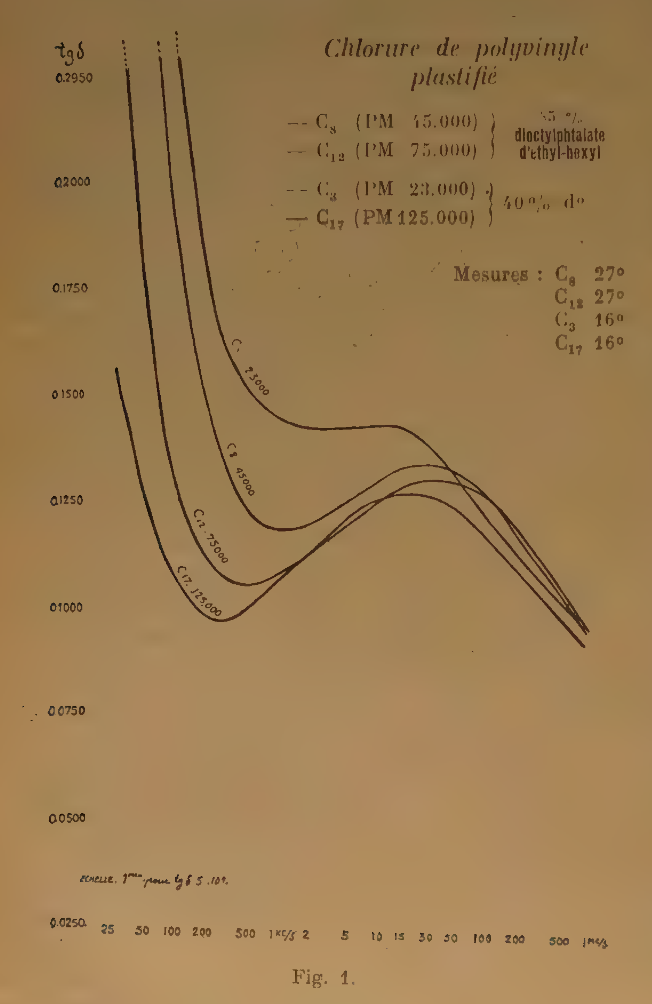


Fig. 1.

Si nous revenons au cas habituel des plastifiants conducteurs, avec des courbes de conductivité se raccordant aux courbes de pertes, nous voyons que, pour une fréquence choisie, par exemple 100 périodes, les différences dans les valeurs de tg δ suivant le PM moyen sont très grandes. A partir de courbes de fréquences comme celle de la figure 1, l'identification de ce PM sera facile et rapide.

En somme à juger les choses de l'extérieur et du point de vue électrique, tout paraît se comporter comme si la résistance opposée au déplacement des ions apportés par le plastifiant dans le solide vinylique croissait avec le PM moyen de la molécule vinylique.

Nous indiquerons enfin que les données de la dispersion diélectrique fait prévoir un autre moyen, complètement différent, puisqu'il est basé sur la détermination des chaleurs spécifiques, d'identifier le PM moyen des grosses molécules d'un solide.

Dans le mémoire précité du *Journal de Chimie-Physique,* nous avons établi que le degré de polymérisation des solides vinyliques non plastifiés entrave considérablement l'effet de décohésion, de dispersion par la chaleur de la partie amorphe, non cristallite, de la molécule vinylique. Cet effet de décohésion n'apparaît d'ailleurs comme l'avait observé FUOSS qu'au-dessus de 70° et, comme nous l'avons montré, à une température d'autant plus élevée que le degré de polymérisation est lui-même plus élevé. La conséquence en est qu'à partir de 70°, la chaleur spécifique du solide vinylique non plastifié doit croître avec la température d'autant moins vite que le PM moyen de la grosse molécule est moins élevé.

C'est effectivement ce qu'ont vérifié MM. BADOCHE et LI-SHU-HUA (*C. R. Ac. Sc.*, 230, 1950, pp. 50-52).

Les c. s. correspondant aux différents PM moyens se placent sur une droite qui, au-dessous de 70°, c'est-à-dire de la température où débute la décohésion moléculaire des régions amorphes de la molécule vinylique serait parallèle à l'abscisse.

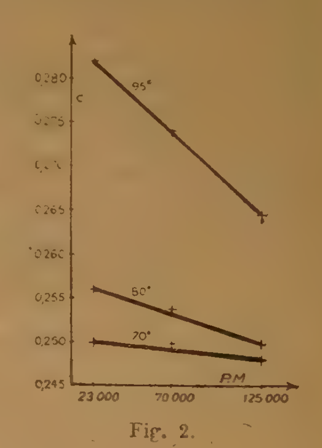


Fig. 2.

Au dessus de 70°, à mesure que la température s'élève, cette droite fait avec l'abscisse un angle de plus en plus ouvert. Nous n'avons pas encore de mesures concernant les c. s. de solides vinyliques plastifiés.

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DU DEUXIÈME COEFFICIENT DE VIRIEL DANS LES SOLUTIONS DE MACROMOLÉCULES EN CHAINES

par Mme A.-M. JUNG
Centre d'Etudes de Physique Macromoléculaire, Strasbourg.

INTRODUCTION

Le deuxième coefficient B du viriel est une fonction des interactions des macromolécules en solution, et de leur volume si ce sont des macromolécules rigides, ou de la statistique de leurs configurations si ce sont des molécules en chaîne. C'est à ce deuxième cas que nous nous intéressons, et dans ce qui suit, nous discuterons la valeur des différentes méthodes expérimentales qui permettent de déterminer le coefficient B.

Actuellement, les deux principales méthodes sont la pression osmotique et la diffusion de la lumière. 1°) En l'absence de toute hypothèse, la pression osmotique est reliée à la concentration c par la relation : $\frac{\pi}{c} = A + Bc + Cc^2 + ...$ Si la solution est suffisamment diluée, on peut négliger les termes d'ordre égal et supérieur à 2. C'est dans ce cas que nous nous plaçons. La valeur de $A = \frac{RT}{M}$ est donnée par la valeur de la pression osmotique réduite à concentration nulle et la valeur de B est donnée par la pente de la droite représentant les variations de la pression osmotique réduite en fonction de la concentration.

2°) La turbidité τ est reliée à la concentration par la relation $\tau = H \frac{RTc}{\frac{\partial \pi}{\partial c}}$ ou $\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + \frac{2Bc}{RT}$ dans un domaine de concentrations telles que le terme en c^2 soit négligeable devant le terme en c. La pente de la droite représentant les variations de τ en fonction de la concentration, nous donne la valeur du coefficient B.

Examen de quelques résultats expérimentaux.

Nous examinerons ci dessous quelques résultats de mesures obtenus par l'une ou l'autre méthode. Sur la figure 1, nous avons porté le coefficient B en fonction de la masse, pour une série de polystyrols en solution dans le toluène ; ces résultats proviennent de mesures faites par HENGSTENBERG (1), par FRANK et MARK (2) et par moi-même ; les mesures de diffusion ont été faites au laboratoire par HORN. Sur la figure 2, nous avons porté des résultats concernant les acétates de polyvinyle en solution dans l'acétone, donnés par WAGNER (3). Dans les deux cas, il y a dispersion des points expérimentaux sur la figure.

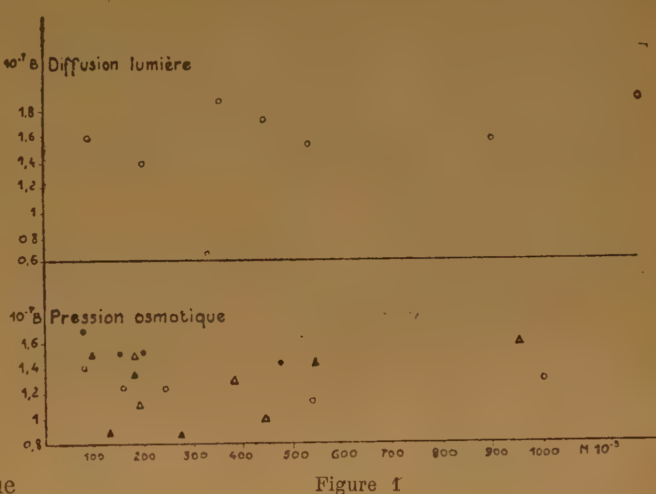


Figure 1

Il est nécessaire de se demander à quoi tient cette dispersion. Elle ne peut être due à l'imprécision des mesures. On peut, en effet, faire les mesures de pression osmotique avec soin, en opérant à un nombre suffisant de concentrations. Par la méthode des moindres carrés, on évalue la pente de la droite la plus probable et l'erreur moyenne commise sur cette valeur. Nous avons fait le calcul et trouvé que cette erreur est au plus égale à 2 %. Même une erreur de 5 à 10 % sur la valeur du coefficient B ne permet pas d'expliquer la dispersion des points expérimentaux.

Du point de vue théorique, dans le cas des macromolécules en chaînes d'après HUGGINS (4), le deuxième coefficient du viriel est indépendant de la masse du polymère. Aux dilutions, à partir desquelles les

molécules de polymère ne s'enchevêtrent plus, la théorie de HUGGINS ne s'applique plus ; FLORY [5] a élaboré une nouvelle théorie où les molécules sont considérées comme des sphères ; le coefficient B est inversement proportionnel à la masse du polymère si les sphères sont impénétrables. Les ramifications font varier le coefficient B [6]. Mais d'après KUNST et MAGAT [7], l'effet causé par les ramifications ne dépasse l'erreur expérimentale attribuée à la valeur de B que pour des chaînes très ramifiées.

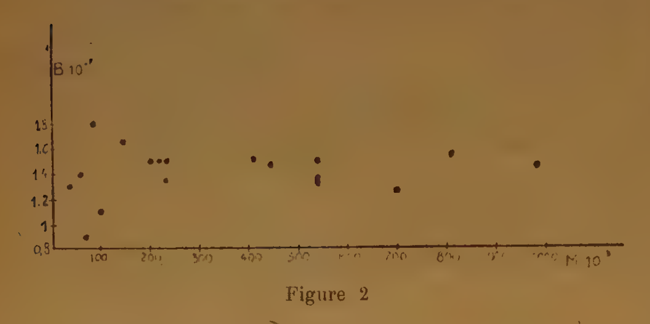


Figure 2

Certains auteurs [8] ont constaté expérimentalement que le coefficient B ne varie pas avec la masse, d'autres [9] ont affirmé le contraire. LANG et MUNSTER [10] ont proposé une relation expérimentale, selon laquelle le coefficient B serait inversement proportionnel à la masse du polymère.

Bien que tous les résultats que nous avons présentés soient relatifs à des produits fractionnés, il se peut que la présence de molécules de petite masse, ainsi que de produits ramifiés dans les fractions perturbe considérablement la valeur du coefficient B. Mais avant d'élucider complètement cette question, il importe de savoir exactement ce que l'on mesure, lorsqu'on fait une détermination du coefficient B. C'est pourquoi nous avons été amenés à comparer les résultats obtenus osmotiquement par différentes méthodes.

Comparaison des différentes méthodes de détermination du coefficient B.

Reportons-nous à la figure 1 : les points noirs sont les points représentant les résultats de mesure faites par FRANK et MARK [2] sur une série de polystyrols fractionnés, en employant l'osmomètre en verre décrit par ZIMM et MYERSON [11] et en utilisant la méthode dynamique ; les points blancs sont les points représentatifs de nos mesures sur les mêmes polystyrols ; nous avons utilisé un osmomètre à deux membranes en laiton, et la méthode statique. Nous trouvons, par chacune de ces fractions, la même masse que FRANK et MARK, aux erreurs expérimentales près ; mais les valeurs du coefficient B que nous avons obtenues sont toujours inférieures aux leurs.

Sur la figure 3, nous avons porté les droites représentant les variations de la pression osmotique réduite en fonction de la concentration pour trois de ces fractions. Nous avons nous-mêmes refait des mesures en utilisant l'osmomètre en verre décrit par ZIMM et MYERSON et utilisé la méthode dynamique. Nous trouvons les mêmes résultats que FRANK et MARK. Le tableau I donne les valeurs des masses et des coefficients B pour les différentes fractions. Dans les deuxième et troisième colonnes, nous avons porté les valeurs de B obtenues osmotiquement par les méthodes statique et dynamique, et dans la quatrième colonne, les coefficients B obtenus par diffusion de la lumière. Les valeurs de B sont ainsi rangées par ordre croissant de gauche à droite.

Interprétation des résultats.

Il ne semble pas que l'écart entre les différentes déterminations de B proviennent d'erreurs expérimentales accidentelles. Les résultats sont parfaitement reproductibles dans tous les cas. Les solutions ont parfois été laissées huit jours dans l'osmomètre sans qu'il y ait variation du niveau dans les tubes capillaires ; ceci nous montre qu'il n'y a ni fuite, ni dégradation du polymère dans l'osmomètre métallique.

Pour interpréter cet écart, nous formons deux hypothèses :

1°) le passage des molécules de bas poids moléculaire à travers la membrane ;

2°) l'adsorption des molécules à la surface de la membrane.

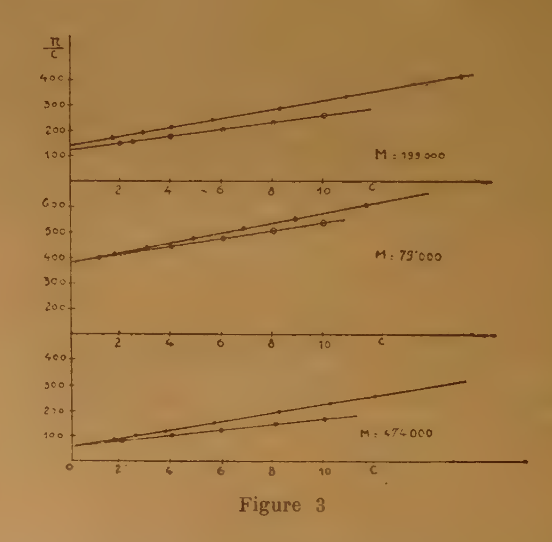


Figure 3

1°) Le passage des molécules à travers la membrane produit une diminution de la concentration ; par suite, le coefficient B diminue, tandis que la

masse augmente. Dans les expériences que nous avons faites, il faudrait admettre qu'il y a une plus grande quantité de petites molécules qui passent à travers la membrane dans la méthode statique ; les membranes utilisées pour la méthode dynamique sont beaucoup plus poreuses que les autres, mais les temps de mesure sont moins longs. Toutefois, s'il passe quelque chose à travers la membrane dans la méthode statique, il y a une discontinuité dans ce passage car, à partir du moment où l'équilibre est atteint, plus rien ne passe à travers la membrane. Pour les mesures statiques, j'ai utilisé les membranes de Sartorius, les qualités « fein » et « feinst » donnent les mêmes résultats ; pour les mesures dynamiques, j'ai utilisé des membranes de cellophane. L'écart absolu entre les coefficients B mesurés par les deux méthodes est le même, ce qui semble indiquer qu'une fraction de haut poids moléculaire contient autant de molécules de petite masse qu'une fraction de poids moléculaire moyen. Ceci nous paraît contraire aux principe même du fractionnement. De plus, la masse des fractions est la même dans les deux méthodes. Ainsi, le passage des petites molécules à travers la membrane ne nous semble pas interpréter nos expériences.

2°) S'il y a adsorption des molécules à la surface de la membrane, la concentration en polymère à l'intérieur de l'osmomètre diminue, et le coefficient B diminue d'autant plus que l'adsorption est plus grande, ou que la surface de membrane par unité de volume de l'osmomètre est plus grande. Nous avons évalué cette surface pour nos différents types d'osmomètres. L'osmomètre en verre de Zimm a une surface de 3,2 cm² par cc. Nous avons différents osmomètres en laiton, qui tous donnent les mêmes valeurs pour la pression osmotique ; ils ont comme surface 5,0, 5,8 et 8,2 cm² par cc. On constate que le coefficient B diminue quand le rapport surface/volume augmente. Il est cependant curieux de constater qu'il est le même pour trois valeurs distinctes du rapport surface/volume. Il faudrait en déduire qu'il diminue rapidement quand l'adsorption augmente, puis atteint une valeur limite et reste à peu près constant. La valeur du coefficient B donnée par la diffusion de la lumière serait la valeur extrapolée pour une adsorption nulle, si cette valeur moyenne était la même que la moyenne obtenue par pression osmotique. Jusqu'à ce jour, aucun calcul de moyenne n'a été fait pour le deuxième coefficient du viriel, sauf celui de Doty (12) qui donne une formule inexacte.

Actuellement, l'adsorption des molécules sur la surface de la membrane nous semble être l'explication la plus satisfaisante pour expliquer les différences obtenues dans les mesures statiques et dynamiques de pression osmotique. Cependant, un auteur (13) a montré que c'est la diffusion des petites molécules à travers la membrane et non l'adsorption qui explique les écarts qu'il a observés entre différents résultats osmotiques obtenus avec diverses membranes. Il reste beaucoup de travail à faire pour éclaircir définitivement cette question. En attendant, il faut utiliser avec beaucoup de précautions les mesures de pression osmotique pour la détermination du deuxième coefficient du viriel ; seules les masses moyennes sont déterminées avec certitude.

Tableau

M (osmotique)	B (osmotique) statique 10^{-7}	B (osmotique) dynam. 10^{-7}	B (diffusion) 10^{-7}
77.000	1,39	1,69	1,70
159.000	1,23	1,53	1,72
199.000	1,23	1,52	
474.000	1,14	1,44	1,56
1.000.000	1,31		1,43

BIBLIOGRAPHIE

(1) Hengstenberg. — *Die Makromolekulare Chemie*, **II** (1948), 5-37.
(2) H. P. Frank et H. Mark. — *J. Polym. Sci.*, VI, 243 (1951).
(3) R. H. Wagner. — *J. Polym. Sci.*, **II**, 21 (1947).
(4) M. L. Huggins. — *An. New York Acad. Sci.*, **43**, 1-32 (1943) ; **44**, 431 (1943).
Polymer Bulletin, **1**, 25 (1945).
(5) P. J. Flory. — *J. Chem. Phys.*, **13**, 453 (1945).
(6) P. Doty. — *J. Phys. Colloïd. Chem.*, **53**, 11, 213 (1949).
(7) E. Kunst et M. Magat. — *C. R. Acad. Sci.*, **227**, 902 (1948).
(8) P. J. Flory. — *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 372 (1943).
A. J. Goldberg, W. P. Hohenstein et H. Mark. — *J. Polym. Sci.*, **II**, 503 (1947).
(9) P. Outer, C. J. Carr et B. H. Zimm. — *J. Chem. Phys.*, **18**, 830 (1950).
(10) H. Lang et A. Munster. — *Naturwissenschaften*, **3**, 68 (1951).
(11) B. H. Zimm et J. Myerson. — *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 911 (1946).
(12) P. Doty. — *J. Chim. Phys.*, **44**, 76 (1947).
(13) H. J. Philipp et C. F. Bjork. — *J. Polym. Sci.*, VI, 383 (1951).

CONTRIBUTION A LA THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS DE HAUTS POLYMERES. VI.

THERMODYNAMIQUE DU SYSTÈME POLYISOBUTYLÈNE-CYCLOHEXANE

par MM. L. DER MINASSIAN et M. MAGAT

Laboratoire de Chimie-Physique
Faculté des Sciences, Paris.

INTRODUCTION. — La théorie statistique de l'énergie libre des solutions de hauts polymères a été développée par FLORY, HUGGINS, SCOTT et MAGAT, MILLER pour les solutions régulières et par GUGGENHEIM, ZIMM et MÜNSTER pour les solutions réelles.

Les bases et les résultats de ces théories ont été exposés et discutés dans le premier article de cette série (¹). Nous nous contenterons donc ici de rappeler les résultats essentiels.

En dénombrant le nombre de configurations possibles pour les chaînes de polymère dans le réseau semi-cristallin du liquide dans le cas de solutions régulières, on est arrivé à une expression relativement simple de l'entropie molaire partielle de dissolution :

$$\overline{\Delta S_0} = - R \left[\ln \Phi_0 + \left(1 - \frac{1}{m}\right) \Phi_p + \Phi^2_p/\gamma \right] \quad (1)$$

où Φ_0 et Φ_p sont les pourcentages de cases du réseau occupées par le solvant et le polymère respectivement avec $\Phi_0 + \Phi_p = 1$.

γ — le nombre de coordinations (ou nombre de sites autour d'un point du réseau), m — le nombre de segments de la chaîne de polymère de même dimension que la molécule de solvant.

Les chaleurs molaires partielles de dissolution sont données par la relation de HILDEBRAND-SCATCHARD :

$$\overline{\Delta H_0} = K V (\alpha_0 - \alpha_p)^2 \Phi^2_p \quad (2)$$

où α_0 et α_p sont les racines des densités d'énergies cohésives du solvant et du polymère respectivement, V — le volume molaire du solvant et K — une constante égale à l'unité pour des solutions non polaires.

En combinant (1) et (2), on a pour l'énergie libre molaire partielle de dissolution :

$$\overline{\Delta F_0} = - RT \left[\ln \Phi_0 + \left(1 - \frac{1}{m}\right) \Phi_p + \mu \Phi^2_p \right] \quad (3)$$

où

$$\mu = 1/\gamma + \frac{K V (\alpha_0 - \alpha_p)^2}{R T} \quad (4)$$

Pour les solutions réelles, avec des chaleurs de mélange pas trop élevées, l'expression (3) reste valable, mais l'expression (4) pour μ doit être modifiée et l'on trouve :

$$\mu = 2/\gamma \left(1 - \frac{1}{m}\right)^2 + W \left(\frac{\Delta}{1 + (\Delta - 1) \Phi_p}\right)^2$$

où W est la chaleur de mélange,

et $$\Delta = 1 - 2/\gamma \left(1 - \frac{1}{m}\right)$$

Pendant longtemps, le seul système étudié expérimentalement dans un domaine suffisamment vaste de concentrations et de températures pour permettre une vérification des expressions théoriques était le système caoutchouc-benzène, étudié par GEE et TRELOAR (²) et GEE et ORR (³).

Il résultait de ces expériences que l'énergie libre molaire partielle de mélange du benzène était bien représentée par l'équation (3), avec une seule valeur de μ (paramètre ajustable) dans tout le domaine de concentrations entre 0,005 % et 99,9 % de polymère. Mais cet accord n'était que superficiel, car il était en partie dû à une compensation d'erreurs.

En effet, si l'équation (1) donne un ordre de grandeur correct pour l'entropie molaire partielle de mélange, l'accord avec l'expérience est loin d'être satisfaisant si l'on essaye de maintenir γ = constante indépendant de la concentration. De même, les écarts de la chaleur molaire partielle de mélange expérimental avec la théorie sont assez importants, et si GEE et ses collaborateurs n'ont pas attiré l'attention sur ce point, c'est uniquement parce qu'ils

(1) MAGAT. — *Colloque de Thermodynamique de Bruxelles*, janvier 1948.
(2) GEE et TRELOAR. — *Trans. Farad. Soc.* **38**, 147, (1942).
(3) GEE et ORR. — *Trans. Farad. Soc.* **42**, 507, (1946).

étaient obligés d'utiliser quatre méthodes de mesures différentes pour couvrir tout le domaine de concentrations et n'étaient pas sûrs du recouvrement de ces méthodes.

Il nous a donc paru important d'étudier un autre système polymère-solvant, en utilisant, si possible, un nombre de méthodes plus restreint.

Nous avons choisi le système polyisobutylène-cyclohexane qui présente l'avantage d'avoir une chaleur de mélange faible, mais non nulle, de ne pas contenir de liaisons doubles susceptibles de se couper sous l'effet de l'oxygène et enfin de ne pas faire intervenir des forces dipolaires pour lesquelles l'équation (2) ne représente qu'une très grossière approximation.

Au cours de notre travail, est paru un travail de VAN DER WAALS [4] sur le système polythène-heptane à une température, ainsi qu'une série de mémoires très importants de BAWN, FREEMANN et KAMALIDDIN [5] sur les systèmes polystyrolène-toluène et polystyrolène-méthylethyl-cétone. Toutefois, ces derniers systèmes n'ont pas permis aux auteurs de vérifier l'équation (2) car pour le premier, la chaleur de mélange est pratiquement nulle et pour le second, elle n'a été déterminée que très approximativement. Ceci nous a incité à faire un exposé des résultats obtenus jusqu'à ce jour quoiqu'ils soient loin d'être complets, car ils ne se rapportent qu'à des solutions contenant de 30 à 80 % de polymère. Les expériences sont en cours pour étendre nos résultats tant vers des concentrations plus élevées que vers les concentrations plus basses.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. — Nous avons choisi la méthode manométrique qui consiste à déterminer ΔF_0 à partir de l'abaissement de la tension de vapeur :

$$\overline{\Delta F_0} = RT \ln \frac{p}{p_0} \qquad (5)$$

où p_0 = la tension de vapeur du solvant pur et p = celle du solvant au-dessus de la solution. L'appareil utilisé est analogue à celui décrit par GEE et TRELOAR. Nous avons toutefois remplacé comme liquide manométrique le mercure par de la glycérine qui possède dans l'intervalle de température utilisé (15 à 50°C) une tension de vapeur suffisamment faible (0,0067 mm de Hg à 60°C), ne se mélange pas au solvant et possède une densité presque onze fois plus faible que le mercure ce qui augmente la précision des mesures de ce même facteur et permet d'utiliser la méthode pour des solutions contenant plus de 30 % de polymère en poids (GEE et ORR, en se servant du manomètre au mercure, n'ont pu utiliser que la méthode manométrique pour des solutions contenant plus de 40 % de polymère). Le choix de la glycérine comme liquide manométrique augmente les exigences quant à la précision, la constance et l'homogénéité des températures. Il faut que la température du thermostat soit constante à 1/100°C près et ne varie pas de plus d'une fraction de 1/100°C d'un point de thermostat à un autre. D'autre part, le manomètre doit être placé dans une enceinte thermostatique stable à 1/10°C près et la température de cette enceinte doit être légèrement supérieure à celle du thermostat pour éviter toute condensation du cyclohexane.

Ces conditions remplies, la méthode permet une précision de 1 % sur les énergies libres de mélange dans tout l'intervalle de concentrations étudié.

Nous avons procédé de la manière suivante : Une fraction de poids moléculaire moyen a été obtenue à partir du polymère brut (B. 160) par précipitation. Elle a été gonflée à l'éther et essorée pour en enlever tous les bas poids moléculaires. Après séchage sous vide poussé à 90°C dans l'appareil même de mesure, une quantité mesurée de cyclohexane a été distillée sous vide dans l'ampoule contenant le polymère. Puis, par congélations et fusions répétées, le mélange ainsi obtenu a été dégazé.

Les mesures ne commençaient qu'au bout de plusieurs jours en raison de la difficulté d'obtenir une solution parfaitement homogène. Pour nous rendre compte de l'équilibre de concentrations, nous avons effectué les mesures à basses températures puis à des températures supérieures, puis de nouveau aux températures initiales. Les mesures définitives ne commençaient que si les deux séries de mesures étaient en accord à 1 % près. On établissait alors la température désirée dans le thermostat et dans l'enceinte du manomètre, et on suivait au cathétomètre l'établissement de l'équilibre, ce qui exigeait de 16 à 24 heures. De 5 en 5°C, on couvrait toute la marge de 15°C à 50°C.

Avec les concentrations et les températures utilisées, il se révéla utile d'apporter à la concentration du solvant la correction provenant de l'espace mort. De même, une correction pour l'imperfection des gaz fut appliquée.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Les isothermes pour ΔF_0 à 15 et à 50°C en fonction des concentra-

(4) J. H. VAN DER WAALS. — *Thèse*. Groningen (1950).

(5) BAWN, FREEMANN et KAMALIDIN. — *Trans. Farad. Soc.*, **46**, 677 (1950).

tions (fig. 1) ont été construites par extrapolation des valeurs expérimentales des ΔF_0 en fonction des

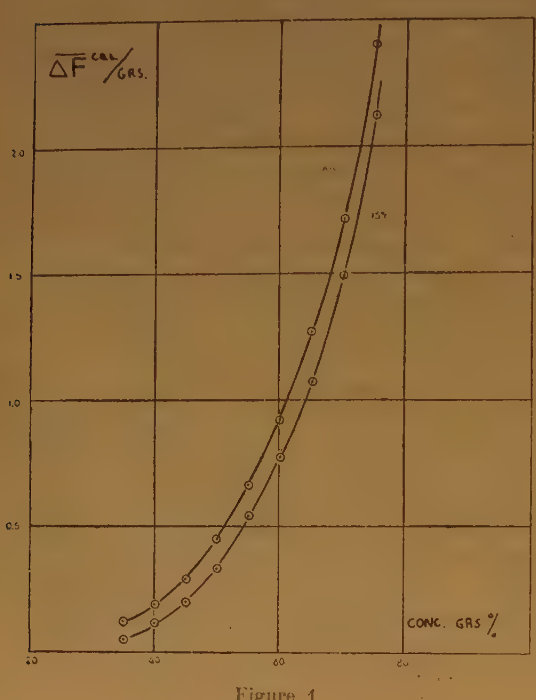


Figure 1

températures qui se placent bien sur des droites. L'entropie molaire partielle de dissolution pour chaque concentration a été mesurée par les pentes des droites de $\overline{\Delta F_0}$ en fonction des températures par la relation :

$$-\overline{\Delta S_0} = \partial \overline{\Delta F_0} / \partial T \qquad (6)$$

et enfin la chaleur molaire partielle du mélange était calculée d'après :

$$\overline{\Delta H_0} = \overline{\Delta F_0} + T \overline{\Delta S_0} \qquad (7)$$

Discussion des résultats. — Nous allons discuter ici nos résultats en terme de la théorie de Flory Huggins, la discussion en terme de la théorie de Zimm sera donnée ultérieurement.

a) *Evaluation de Φ_0 et $\Phi_p = 1 - \Phi_0$.*

Dans les théories de ce type, on partage l'espace dans des cases de la dimension d'une molécule de solvant. Le polymère est à son tour supposé être composé de segments de ce même volume. On a alors, pour les pourcentages des cases occupées par le polymère et par le solvant respectivement, les définitions suivantes (rigoureuses).

$$\Phi_p = \frac{m\, N_p}{m\, N_p + N_0} \quad \text{et} \quad \Phi_0 = \frac{N_0}{m\, N_p + N_0} \qquad (8)$$

où N_0 et N_p sont les nombres de molécules de solvant et du polymère.

Il s'agit maintenant d'évaluer Φ_p et Φ_0 en termes de grandeurs expérimentales. Huggins a proposé de définir :

$$\Phi_p = \varphi_p = \frac{v_p}{v_p + v_0} = \frac{w_p}{(\rho_p/\rho_0)\, w_0 + w_p}$$

$$\text{et} \quad \Phi_0 = \varphi_0 = \frac{v_0}{v_p + v_0} \qquad (9)$$

où v_p et v_0 sont les volumes respectifs du polymère sec et du solvant, calculables à partir des poids des composants w_p, w_0, dans le mélange et de leurs densités ρ_p et ρ_0.

Bawn et ses collaborateurs ont proposé d'écrire :

$$\Phi_p = V_p = \frac{w_p}{\frac{M_p}{M_0} w_0 + w_p} \quad \Phi_0 = V_0 = 1 - V_p \; (10)$$

où M_0 est la masse moléculaire du solvant et M_p la masse moléculaire d'un « motif » du polymère, en posant en effet :

$$\frac{w_p}{M_p} = m\, N_p \text{ et } \frac{w_0}{M_0} = N_0, \text{ on a (10).}$$

b) *Energie libre molaire partielle de mélange.*

Il est évident qu'en portant l'expression :

$$\mu\, \Phi^2_p = \frac{\overline{\Delta F_0}}{RT} \Phi - \ln \Phi_0 - \Phi_p = \ln \frac{p}{p_0} - \ln \Phi_0 - \Phi_p$$

en fonction de Φ^2_p, on doit obtenir une droite, la pente de cette droite donnant la valeur de μ à une température. La figure 2 montre l'accord avec cette prédiction théorique en prenant les définitions des Φ données par Bawn et ses collaborateurs (B.F.K.). On voit que l'accord est aussi bon que dans le cas de la définition des Φ de Huggins-Flory (H. F.) (fig. 3). Nous remarquerons toutefois que la droite pour 50° C (fig. 2) ne passe pas par l'origine.

Les valeurs de μ que l'on obtient sont groupées dans le tableau I dans lequel nous avons porté les valeurs de μ pour quelques autres systèmes types.

Remarque :

En comparant les deux définitions des Φ [(9) et (10)], nous voyons qu'elles deviennent identiques si $\frac{\rho_p}{\rho_0} = \frac{M_p}{M_0}$. C'est grossièrement le cas du système

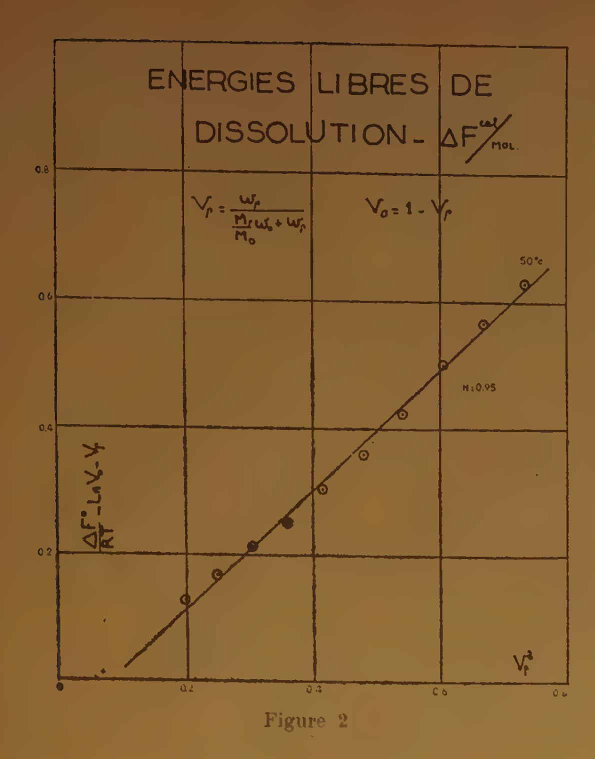


Figure 2

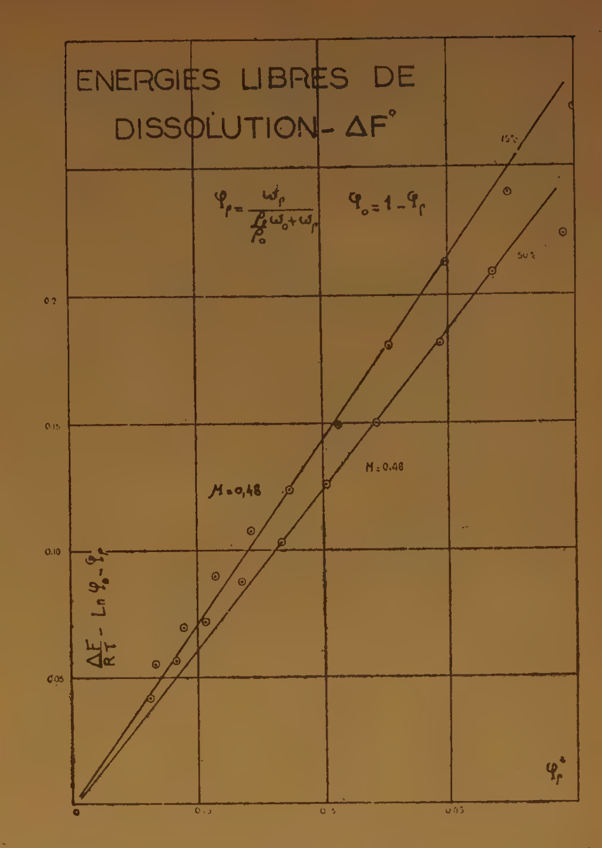


Figure 3

polystyrolène-toluène où les valeurs de μ obtenues sont très rapprochées. Dans tous les autres systèmes étudiés, l'accord est d'autant moins bon que les rapports $\frac{\rho_p}{\rho_0}$ et $\frac{M_p}{M_0}$ sont différents. D'autre part,

TABLEAU I

Système	B. F. K.	F. H.	Auteurs
Caoutchouc-benzène	0,63	0,44	GEE et ORR
Polystyrolène-toluène	0,44	0,38	B. F. K.
Polystyrolène-M. E. C.	0,66	très variable	B. F. K.
Polyisobutylène-cyclo hexane	0,95 (50°C)	0,42 (50°C)	ce travail
		0,48 (15°C)	
Polythène heptane	—	0,345	VAN DER WAALS

comme il faut s'y attendre, la valeur de μ que nous obtenons pour notre système à partir de la figure 3 est supérieure à celle indiquée par le système styrolène-toluène qui est athermal.

Enfin, il faut signaler que les valeurs de μ obtenues en utilisant la définition de Φ donnée par BAWN et ses collaborateurs, on obtient pour μ des valeurs très supérieures à 0,5 qui constitue la limite théorique de précipitation pour les polymères de haut poids moléculaire.

c) *Entropie molaire partielle de mélange du solvant.*

Nous avons porté sur la figure suivante (figure 4) l'entropie de mélange expérimentale et les entropies théoriques calculées à partir de l'équation 1, en supposant différentes valeurs de γ et les points expérimentaux calculés avec les deux définitions de Φ. On voit que seule la courbe avec $\gamma = \infty$, qui partant n'a pas de sens physique, rend compte des expériences calculées avec la définition de Φ FLORY-HUGGINS. Si l'on se sert de la définition de BAWN, il faudrait admettre un γ variant entre 1 et 4 environ dans le faible domaine de concentrations étudié.

d) *Chaleur molaire partielle de mélange du solvant.*

Il existe deux moyens de déterminer la chaleur de mélange à partir de nos données expérimentales :

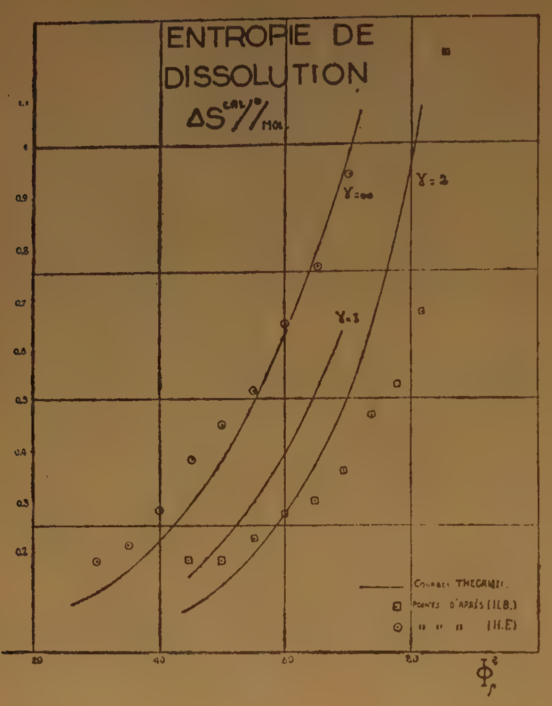


Figure 4

1 — On peut faire la détermination à partir des valeurs de μ déduites de la figure 2 pour les deux températures différentes, à l'aide de l'équation 4. Cette méthode présente l'avantage de faire la moyenne sur toutes les concentrations étudiées. Elle suppose toutefois que γ est constant ce qui, comme nous venons de le voir est sujet à caution. Nous avons néanmoins effectué ce calcul, qui conduit à $\alpha^{i}_{\text{sobutylène}} = 6{,}50$ en désaccord avec les chiffres donnés par MAGAT (7) (nous avons admis $\alpha_{\text{cyclohexane}} = 8{,}25$).

2 — Il est plus sûr du point de vue théorique de déterminer $\overline{\Delta H_0}$ pour chaque concentration à l'aide de l'équation 7. Toutefois, étant donné que la différence $\overline{\Delta H_0} = \overline{\Delta F_0} + T\,\overline{\Delta S_0}$ est très faible comparée aux deux termes de cette expression, l'incertitude expérimentale devient très importante. Si l'équation 2 est exacte, $\dfrac{\Delta \overline{H^0}}{\Phi^2_p}$ devrait avoir une valeur constante dans tout l'intervalle de concentration. La figure 5 montre que ce n'est pas le cas. Là, nous sommes en accord avec les données expérimentales de GEE et ORR, quant à l'allure du phénomène. Ces auteurs ont toutefois sous-estimé la précision de leurs mesures et n'en ont pas tiré de conclusion. Comme on le voit sur la figure 5, l'expression $\dfrac{\Delta H_0}{\Phi_p}$ est indépendante de la concentration. Il nous paraît toutefois difficile de justifier théoriquement une telle expression.

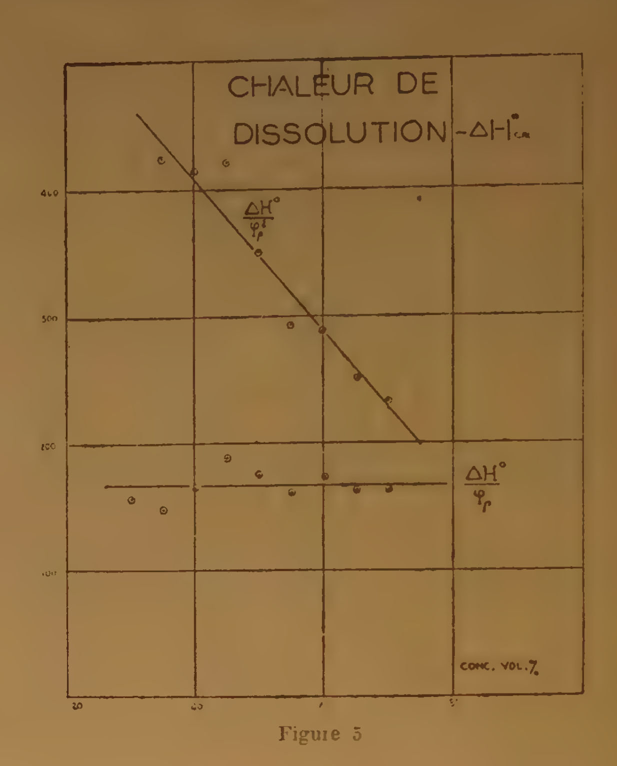


Figure 5

CONCLUSION. — Il apparaît de nos expériences sur le système polyisobutylène-cyclohexane que la théorie statistique permet de représenter correctement (à une constante ajustable près) l'énergie libre molaire partielle de mélange dans le domaine de concentration de 30 % à 80 % de polymère en poids et entre 15 et 50°C, à condition d'utiliser la définition H. F. pour la fraction de sites occupés par le polymère. Toutefois, cet accord provient d'une compensation d'erreur : le nombre de sites voisins d'un site donné varient quand la concentration augmente, cette variation compensant la déviation de la chaleur de mélange de l'équation de SCATCHARD-HILDEBRAND.

(6) ORR. — *Trans. Far. Soc.*, **43**, 1947, 12.
(7) M. MAGAT. — *Journal de Chimie-Physique*, **46**, 1949,

Le texte de cette communication a été remanié entre la présentation au Colloque et la publication ; des modifications mportantes ont été apportées aux épreuves.

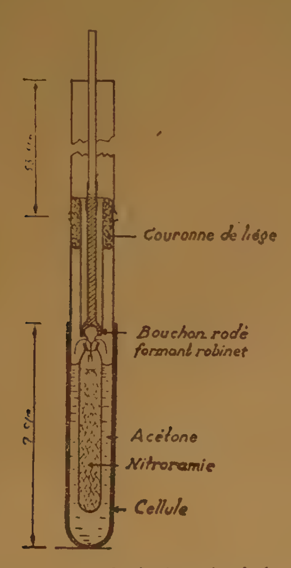
LA THERMOCINÉTIQUE DE L'ADSORPTION

par EDOUARD CALVET
Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille.

Au cours de plusieurs publications (1) nous avons décrit les phénomènes thermiques qui se produisent au cours de l'absorption progressive de divers liquides par des corps cristallisés solubles ou par des substances macromoléculaires susceptibles d'être gélatinisées ou dissoutes par ces liquides.

Une récente étude calorimétrique (2) de l'adsorption des liquides par les corps insolubles vient de nous faire mieux comprendre le mécanisme des phénomènes thermiques que nous avions enregistrés.

Nous rappellerons d'abord brièvement le *principe de la méthode opératoire* : on place dans la cellule du



Fih. 1. — Cellule du microcalorimètre équipée pour une mesure de chaleur d'adsorption de solvant très volatil (ex nitrocellulose et acétone).

microcalorimètre le liquide et l'adsorbant à faible distance l'un de l'autre afin de laisser adsorber (ou absorber) lentement la vapeur du premier par le second. *L'effet thermique global que l'on enregistre résulte de la vaporisation du liquide et de la condensation de la vapeur sur le corps absorbant.* On mesure donc *directement* la chaleur d'absorption du liquide. La méthode est applicable aux corps insolubles et solubles. Elle permet d'étudier notamment *au ralenti la dissolution et la gélatinisation.*

En réalité, les courbes directement enregistrées au microcalorimètre donnent les *débits de chaleur* produits au cours de l'absorption en fonction du temps. C'est ce que nous appellerons la thermocinétique du phénomène. C'est par intégration des courbes enregistrées que l'on évalue la quantité de chaleur dégagée entre deux instants ; on la rapporte au poids du liquide absorbé entre ces deux instants. Cela permet alors de tracer les courbes qui donnent la quantité de chaleur Q dégagée au cours de l'absorption en fonction de x/m ; x étant la masse du liquide absorbé par la masse m d'absorbant (cas des corps cristallisés) ou en fonction du nombre n de molécules de liquide absorbées en moyenne par chaînon de la substance macromoléculaire.

Ce sont surtout ces dernières courbes $Q = f(x/m)$ ou $Q = f(n)$ qui nous avaient intéressé jusqu'à ces derniers temps, c'est-à-dire les résultats thermodynamiques.

Mais les enregistrements microcalorimétriques directs font intervenir le facteur temps et nous donnent des résultats thermocinétiques qui paraissent présenter un intérêt considérable.

Adsorption par les corps insolubles.

Lorsqu'on ralentit suffisamment l'adsorption, on enregistre un phénomène extrêmement remarquable. A un certain instant de l'adsorption, *la courbe enregistrée présente une discontinuité brutale qui correspond à la fin de la formation du film monomoléculaire.* Cette observation nous a suggéré une méthode nouvelle de mesure des surfaces spécifiques des solides pulvérulents insolubles dans le liquide adsorbé sans qu'il soit nécessaire de dégazer la surface.

Nous avons opéré par exemple avec de l'anatase (TiO^2) dont la surface spécifique avait été mesurée par la méthode B.E.T. (BRUNAUER, EMMETT et TELLER), par examen au microscope électronique et par la méthode de mouillage d'HARKINS et JURA (3). Il nous a suffi de dessécher l'échantillon à 100° sur P^2O^5 jusqu'à poids constant et de repérer le poids d'eau adsorbé à l'instant de la discontinuité sur la courbe microcalorimétrique enregistrée pour retrouver à 5 % près le résultat donné par les méthodes classiques de mesure des surfaces spécifiques. Nous prenons pour l'encombrement de la molécule d'eau 10,6 Å².

De même, en laissant adsorber de l'eau par des échantillons d'alumine cristallisée ou d'alumine activée, nous retrouvons à 5 % près les résultats de la méthode B.E.T.

En dehors de cet intérêt pratique inattendu, nous pouvons tirer quelques conclusions supplémentaires de l'examen des courbes enregistrées.

1°) La courbe enregistrée n'est un palier (partie relative au film monomoléculaire) que si la vitesse d'adsorption est assez faible. Par tâtonnements, on arrive à régler le robinet dont est muni le tube à adsorption de manière à réaliser la vitesse limite d'adsorption qui donne un enregistrement en palier. A ce moment, la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse d'expansion du film ; cela permet de mesurer grossièrement cette dernière.

2°) Après la discontinuité, le dégagement de chaleur dure plus ou moins longtemps suivant les cas. Ainsi, on trouve que la forme bœhmite de l'alumine n'adsorbe que très peu d'eau après la formation du film monomoléculaire comparativement aux autres variétés d'alumine.

3°) Si, après avoir bouché le tube contenant l'adsorbant, on le débouche un ou deux jours après, on enregistre une courbe d'adsorption qui débute par la même ordonnée que celle correspondant à la fin de l'expérience précédente. Ce fait est d'ailleurs naturel, mais il est contraire à ce que nous trouvons pour les corps solubles.

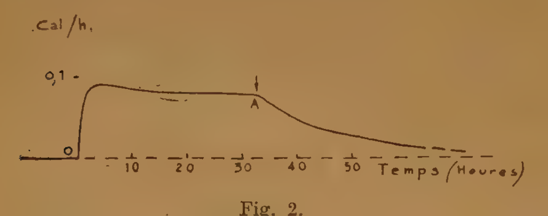


Fig. 2.
Adsorption d'eau par l'alumine activée (0,386 g. d'alumine). Au point A, il a été adsorbé 4,9 % d'eau.

Cas des corps solubles.

1°) L'adsorption étant toujours réalisée très lentement, la courbe d'adsorption débit thermique-temps enregistrée au microcalorimètre montre encore un palier terminé aussi par un point anguleux ; puis, le débit de chaleur devient plus faible. Nous avions déjà publié en 1938 (1_b) de telles courbes présentant des points anguleux. Nous n'avions pu à cette époque expliquer l'existence de ces discontinuités ; nous les attribuons aujourd'hui à la fin de la formation d'un film monomoléculaire.

Si l'on arrête l'expérience (en bouchant le tube à adsorption) et si on l'ouvre de nouveau un ou deux jours après, on enregistre une nouvelle courbe dont le palier est plus court, mais l'ordonnée de ce palier reste la même qu'au début de l'expérience précédente, contrairement à ce qui se passe pour les corps insolubles.

2°) On peut arriver à adsorber de la sorte dans le cas de l'eau et l'urée par exemple jusqu'à 10 % du poids de l'urée mise en jeu, sans qu'il y ait apparition d'une phase liquide. Ce chiffre considérable correspondrait à une surface spécifique hors de proportions avec la surface extérieure des cristaux d'urée (d'ailleurs grossièrement concassés).

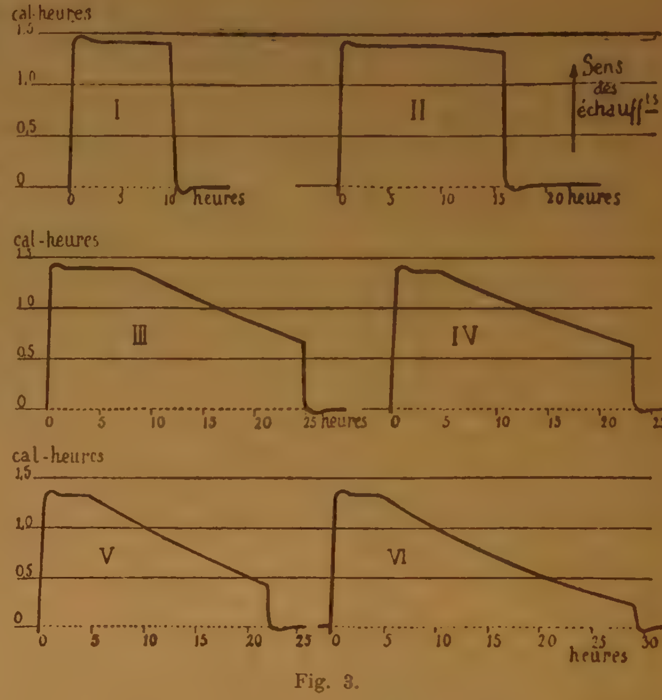


Fig. 3.
Débits calorifiques en fonction du temps provenant de l'adsorption d'eau par l'urée. Ces courbes montrent les différentes phases de l'adsorption interrompue par des intervalles de durée de deux jours. I : 6,85 mg d'eau ; II : 11,5 mg ; III : 13,9 mg ; IV : 12,7 mg ; V : 7,0 mg ; VI : 6,5 mg.

Ces deux observations démontrent qu'il y a pénétration de l'eau à l'intérieur du cristal d'urée sans apparition d'une phase liquide (absorption). Autrement dit, le cristal est spongieux.

Après une adsorption superficielle (palier enregistré), il y a une très lente pénétration qui se produit à l'intérieur du cristal : probablement à la faveur de dissolutions locales suivies de recristallisations à la surface des fissures ou lacunes ainsi mises à jour. Lorsqu'on reprend l'adsorption un ou deux jours plus tard, ces lacunes se recouvrent d'abord d'un film monomoléculaire, qui fait apparaître un nouveau palier de même ordonnée, mais plus court ; puis, la lente pénétration recommence.

3°) Lorsqu'on trace la courbe donnant la quantité totale de chaleur dégagée Q par adsorption de x grammes de solvant sur m grammes de corps adsorbant, on trouve une droite. Cela est très remarquable dans le cas de l'eau et l'urée par exemple. Les premières molécules d'eau adsorbées ne donnent pas une chaleur d'adsorption (par molécule d'eau adsorbée) supérieure à celle qu'on obtient après 10 % d'eau adsorbée. Cela démontre qu'il n'y a pas de point plus actif que d'autres au point de vue de l'adsorption tout au moins dans les cas que nous avons étudiés. Les fissures ou lacunes découvertes ne mettent pas en jeu une énergie d'adsorption supérieure à celle de la surface libre du cristal.

La courbe $Q = f(x/m)$ passe ensuite par un *maximum* et décroît ensuite en même temps que la dissolution se produit. Pour l'eau et l'urée par exemple, la chaleur d'adsorption est de + 3,6 kilocalories par molécule d'eau adsorbée dans la première partie du phénomène tandis que la chaleur de dissolution totale de l'urée dans l'eau est de — 3,6 kilocalories par molécule d'urée dissoute.

Nous avons fait de nombreuses déterminations de ce genre. Dans tous les cas, les courbes $Q = f(x/m)$ passent par un maximum avant la dissolution. Cependant pour les corps très solubles, ce maximum est difficile à mettre en évidence.

Cas des substances macromoléculaires.

Nous considèrerons d'abord le cas des nitrocelluloses adsorbant un gélatinisant, l'acétone par exemple.

Les courbes de thermocinétique d'adsorption directement enregistrées au microcalorimètre débutent bien encore sous forme de palier (si l'adsorption est suffisamment lente) ; puis, le débit thermique diminue lentement. Nous n'avons pas observé de point anguleux signe de la formation du film monomoléculaire. L'adsorption se produit longtemps de façon continue avec un dégagement de chaleur proportionnel à la quantité de substance absorbée. Les courbes $Q = f(n)$ sont en effet sensiblement des droites passant par l'origine jusqu'à $n = 2$ ou 3 environ. La pente de ces droites paraît indépendante du nombre des groupements NO^2 fixés sur la cellulose ; on n'observe notamment rien de particulier pour $n = 1$. Cela prouve que les molécules d'acétone ne se fixent pas particulièrement sur les groupes NO^2 comme cela a été admis par certains auteurs. D'ailleurs, on retrouve avec la cellulose pure et l'acétone un dégagement de chaleur qui donne sensiblement la même valeur de dQ/dn. Le dégagement de chaleur dû à l'adsorption diminue ensuite un peu du fait du gonflement de la nitrocellulose. Pour $n = 6$, on observe dans la courbe d'adsorption $Q = f(n)$ d'acétone par les nitrocelluloses un brusque changement de pente qui ne correspond à aucun phénomène chimique connu et que nous interprétons maintenant comme la fin de la formation d'un film qui entourerait chaque chaînon C^6 de nitrocellulose. En somme, du fait du gonflement relativement aisé de la substance macromoléculaire (gonflement déjà amorcé par la nitration de la cellulose) il y aurait pénétration profonde du gélatinisant dans toute la substance macromoléculaire et ce que nous avions précédemment appelé un complexe 6 acétone/C^6 ne serait que la formation d'un film monomoléculaire constitué par 6 molécules d'acétone par chaînon C^6. A partir de cet état, l'addition d'acétone ne produit plus qu'un très faible dégagement de chaleur et, après passage par un maximum, un phénomène endothermique dû à la dispersion des chaînes apparaît. La chaleur de dissolution totale est cependant positive, ce qui démontre que la solvatation des chaînes subsiste en solution.

Avec les nitrocelluloses et les esters acétiques, on observe des phénomènes du même ordre, mais le changement de pente des courbes $Q = f(n)$ se produit pour $n = 2$ environ ; avec les acétates de méthyle et d'éthyle il a lieu pour $n = 2$, avec les acétates de propyle et de butyle il a lieu pour n compris entre 1,5 et 2. La valeur dQ/dn à l'origine diminue quand le poids moléculaire de l'ester augmente.

Avec le nitrate de méthyle et les nitrocelluloses, on trouve aussi un brusque changement de pente des courbes $Q = f(n)$ pour $n = 2$ environ.

Les mêmes phénomènes se reproduisent dans l'étude des bakélites, des chlorures de polyvinyle, etc.

Tout cela nous conduit à penser que la dissolution (ou la gélatinisation) n'est que la suite du phénomène d'adsorption, très général.

BIBLIOGRAPHIE

(1) *a*) E. Calvet. — *The Microcalorimetry of slow phenomena* (IIth International Congress of Pure and Applied Chemistry, London, 1947). Cette publication contient la bibliographie de la question jusqu'en 1947.

b) E. Calvet. — Adsorption des solvants par les corps solubles. *J. Chim. Phys.*, 35, 1938, pp. 69-79.

c) E. Calvet. — Chaleurs d'adsorption, de solvatation et de dissolution de corps très solubles. *J. Phys. et Radium* **6**, série 8, 1945, p. 39 S.

d) E. Calvet. — Sur le mécanisme de la dissolution étudiée au microcalorimètre. *Mémorial des Services Chimiques de L'Etat*, **32**, 1946, pp. 168-219.
C. R. Ac. des Sciences, **212**, 1941, 542 ; **213**, 1941, 126 ; **214**, 1942, 767 ; **214**, 1942, 716 ; **215**, 1942, 138 ; **216**, 1943, 51 ; **217**, 1943, 482.

e) E. Calvet, R. Dalbert et J. Chedin. — Adsorption d'acétone par les bakélites. *Mémorial des Services Chimiques de l'Etat*, **32**, 1946, pp. 220-239.

(2) E. Calvet. — Sur les effets thermiques accompagnant l'adsorption : I) Application à la mesure de la surface des poudres. *C. R. Ac. des Sciences*, **232**, 1951, p. 964-966.

(3) Harkins et Jura. — *J. Am. Chem. Soc.*, **12**, 1944, pp. 2-66.

ADSORPTION DE VAPEURS POLAIRES ET NON POLAIRES SUR LES FIBRES DE CELLULOSE

par J. ESCARD, E. GIRARDY, A. BISSON
Laboratoire Central des Services Chimiques de l'Etat, Paris.

RÉSUMÉ

Comme contribution (*) à l'étude des phénomènes physiques se produisant pendant l'opération dite du raffinage dans l'industrie papetière, on a mesuré les isothermes d'adsorption de l'azote à — 195° C et de la vapeur d'eau à 25°C sur des fibres de cellulose ayant subi des traitements de plus en plus sévères dans la pile raffineuse.

Le séchage des fibres gonflées et les mesures d'adsorption ont exigé des précautions et des techniques opératoires spéciales.

Si les isothermes d'adsorption sont traduites par la méthode de BRUNAUER-EMMETT et TELLER, en valeurs de l'aire de surface accessible, on observe les variations suivantes au cours du raffinage :

La surface accessible à l'eau garde une valeur très grande, à peu près constante : 126 m²/g. à 131 m²/g. Au contraire, la surface accessible à l'azote, beaucoup plus faible, varie énormément avec le degré de raffinage et passe de 0,17 m²/g. (pour les linter initiaux) à 22m²/g. (pour les linters raffinés « à mort »).

Ces différences de comportement sont interprétées en fonction du mécanisme de fixation de l'eau sur la cellulose.

D'autre part, la comparaison avec les valeurs de surfaces obtenues par d'autres méthodes (argenture, transmission optique, perméabilité aux fluides) permet de conclure que la grande variation d'aire accessible trouvée par adsorption d'azote sur les cotons à divers degrés de raffinage, est imputable à l'influence du gonflement des fibres par l'eau beaucoup plus qu'à celle de la fibrillation.

(*) Article réservé à la publication du *Mémorial des Services Chimiques de l'Etat*, 1951.

FIXATION DE LA POTASSE ET DE LA LITHINE PAR LA CELLULOSE

par Kanji G. Ashar

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire,
Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, Paris.

Manuscrit reçu le 6-4-1951.

Durant plus d'un siècle, après que J. Mercer [1] eut signalé la formation d'un composé chimique obtenu par l'action de la soude aqueuse sur la cellulose, de multiples recherches ont été effectuées, sans toutefois qu'on soit parvenu à un accord sur le mécanisme de cette réaction et sur la constitution des alcali-celluloses. De très nombreux auteurs, bien qu'admettant la formation de combinaisons moléculaires d'addition ayant les caractères d'espèces chimiques définies, ont émis des opinions différentes quant à la constitution binaire [2] [3] (cellulose-soude) ou ternaire [4] (cellulose-soude-eau) de ces combinaisons, et certains autres chercheurs [5] ont attribué l'absorption de la solution de soude par la cellulose à des phénomènes physiques.

Ces divergences sont dues d'une part à un désaccord sur la nature de la fixation des réactifs et d'autre part aux lacunes des méthodes employées. C'est ainsi que l'interprétation des résultats obtenus et les résultats expérimentaux eux-mêmes sont souvent très différents.

Par analogie avec les combinaisons d'addition de divers alcools [6] telles que :

$2\ CH_3OH\ .\ 2\ NaOH\ .\ H_2O$; $2\ C_2H_5OH\ .\ KOH$

$\left.\begin{array}{l} 2\ C_3H_8O_3\ .\ Ca(OH)_2\ .\ H_2O \\ 3\ C_3H_8O_3\ .\ Sr\ (OH)_2 \\ 3\ C_3H_8O_3\ .\ Ba(OH)_2 \end{array}\right\}$ (glycérol)

$C_{12}H_{22}O_{11}\ .\ 2\ KOH$ (cellobiose) ; $C_{12}H_{22}O_{11}\ .\ 3\ KOH$ (lactose), etc.

il est normal de penser que des composés macromoléculaires comme la cellulose ou l'amidon peuvent donner des combinaisons d'addition du même type [7] mais il est difficile de déterminer la constitution de ces composés par suite de l'impossibilité de les isoler, sans décomposition et à l'état pur. En effet, lors de l'action de solutions aqueuses des bases alcalines sur ces hauts polymères, des phénomènes d'adsorption physiques peuvent se superposer à la réaction chimique d'addition.

Bien que les alcali-celluloses sodiques aient été très étudiées par de nombreux chercheurs, l'existence

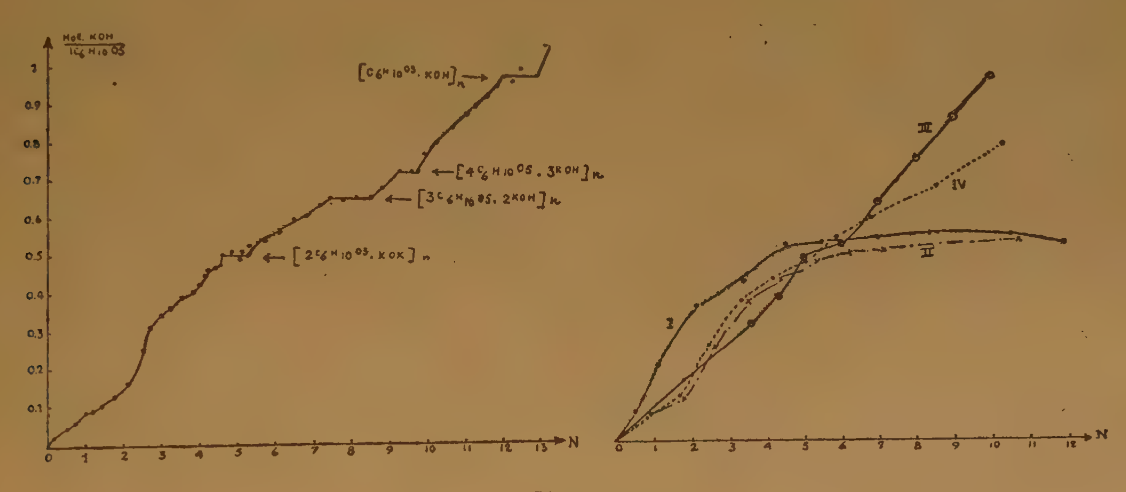


Fig. 1.

des combinaisons moléculaires d'addition entre la cellulose et la soude n'a pu être mise en évidence d'une façon précise que par une variante de la « méthode des restes » de SCHREINEMAKERS [8], appliquée en 1931 par G. CHAMPETIER [3] qui a observé la formation des composés suivants :

$[2\ C_6H_{10}O_5 .\ NaOH]n$; $[3\ C_6H_{10}O_5 .\ 2\ NaOH]n$; $[4\ C_6H_{10}O_5 .\ 3\ NaOH]n$; et $[C_6H_{10}O_5 .\ NaOH]n$.

Sans entrer dans les détails de cette méthode qui a été utilisée ensuite par divers chercheurs [9] dans le domaine des substances macromoléculaires, nous signalerons qu'une étude approfondie de la méthode réalisée par G. CHAMPETIER et J. NÉEL [10] démontre qu'elle permet de faire une distinction entre les phénomènes de fixation chimique et d'adsorption physique.

Concentration des solutions alcalines				Combinaisons moléculaires d'addition
Normalité		$\frac{\text{Nombre de molécules de base}}{\text{Nombre de molécules d'eau}} \cdot 10^3$		
NaOH	KOH	NaOH	KOH	
3,63 — 4,75	4,66 — 5,31	65,6 — 86,7	88,9 — 102,6	$(2C_6H_{10}O_5 .\ MOH)n$
7,45 — 8,38	7,50 — 8,52	139 — 158	151 — 176	$(3C_6H_{10}O_5 . 2MOH)n$
9,3 — 9,98	9,33 — 9,79	178 — 193	196 — 208	$(4C_6H_{10}O_5 . 3MOH)n$
> 13,8	11,92 — 12,91	> 286	270 — 302	$(C_6H_{10}O_5 .\ MOH)n$

Fixation de la potasse par la cellulose, en milieu aqueux.

L'action de la potasse sur la cellulose, en milieu aqueux a été étudiée par un certain nombre de chercheurs en employant diverses méthodes ; nous avons repris cette étude par la « méthode des restes » en effectuant une série d'expériences avec de faibles écarts de concentration de la solution de potasse, à la température de 19°5 — 20°C. 5 grammes de linters de coton blanchis ont été mis en contact avec 240-250 cm³ des solutions de potasse pendant 24 heures et agités fréquemment. Nous avons constaté [11] la formation de quatre combinaisons moléculairse d'addition (exemptes d'eau) entre la cellulose et la potasse (fig. 1) :

$[2\ C_6H_{10}O_5 .\ KOH].n$; $[3\ C_6H_{10}O_5 .\ 2\ KOH]n$; $[4\ C_6H_{10}O_5 .\ 3\ KOH]n$ et $[C_6H_{10}O_5 .\ KOH]n$.

En effectuant la comparaison avec le système cellulose-soude-eau (tabl. 1 et fig. 2), nous constatons que dans les deux cas, ces combinaisons d'addition correspondent aux mêmes rapports stœchiométriques, mais que les domaines de fixation chimique constante pour certaines d'entre elles sont moins bien marqués dans le cas de la potasse que dans celui de la soude. En outre, dans la zone précédant la première combinaison $[2\ C_6H_{10}O_5 .\ KOH]n$, la courbe de fixation est en un certain endroit, bien différente de celle qu'on observe dans le cas de la soude (A sur la fig. 2). Ceci peut être attribué à une diminution du rapport du nombre des molécules d'eau et de potasse fixées respectivement sous forme d'hydrate et d'alcali-cellulose ; ce changement serait dû, soit à un ralentissement notable de la fixation des molécules de potasse sur la cellulose au voisinage du premier palier, soit à l'existence d'un hydrate renfermant moins de 0.5 molécule d'eau par un groupe celloglucane et qui ne serait stable que dans un domaine très restreint de concentration. Il est très probable que ce soit ce dernier cas qui doive être envisagé, mais nous ne pouvons encore rien affirmer. Nous pouvons seulement dire qu'il ne s'agit pas d'une combinaison d'addition ternaire cellulose-potasse-eau définie à l'échelle de la macromolécule tout entière, mais plutôt, si une combinaison existe au niveau des

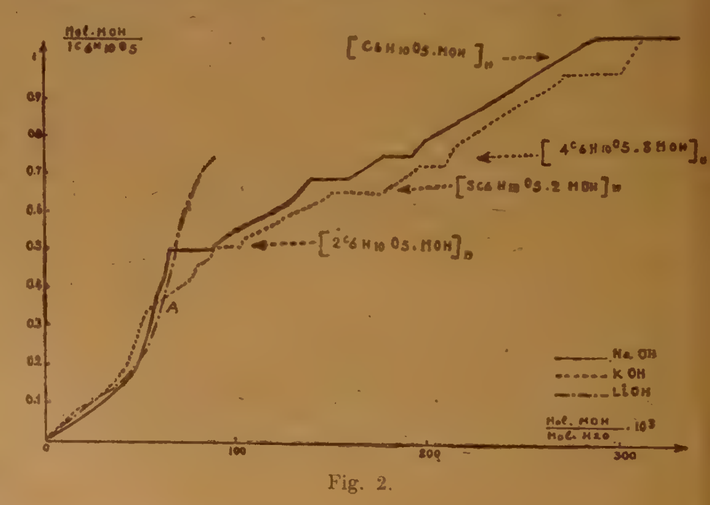


Fig. 2.

fonctions réactives, qu'il s'agit d'une répartition statistique des molécules de potasse et d'eau sur ces fonctions.

Il est intéressant de comparer ces résultats avec les courbes de fixation représentées sur la figure 1 *bis*

et tracées d'après les données expérimentales de divers auteurs. Notre courbe de fixation diffère complètement de celle (I) de DEHNERT et KÖNIG [12] ou de HEUSER et BARTUNEK [13] (II) qui ont employé la « méthode indirecte » de VIEWEG, mais elle est comparable à celles de HEUSER et NIETHAMMER [11] (III « méthode directe » de GLADSTONE) ou de SAITO [15] (IV « méthode indirecte »).

Ces deux méthodes présentent des inconvénients particuliers, mais il est extrêmement difficile, sinon impossible, de saisir les causes de résultats expérimentaux tellement différents obtenus par l'emploi d'une même méthode et de matériaux semblables, c'est-à-dire du coton. Nous avons également effectué quelques expériences par la « méthode indirecte », dans le domaine de concentrations assez élevées et nous avons constaté que bien que la fixation de potasse soit un peu différente de celle observée en utilisant la « méthode des restes », elle se rapproche davantage des valeurs trouvées par cette dernière ou de celles obtenues par SAITO que de la fixation donnée par DEHNERT et KÖNIG ou par HEUSER et BARTUNEK.

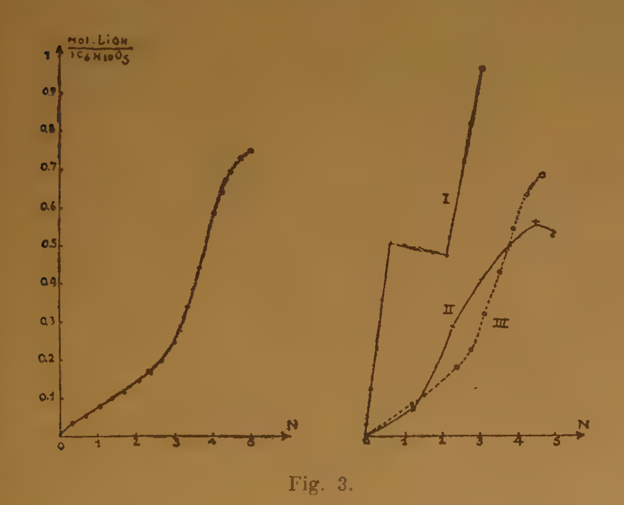


Fig. 3.

Fixation de la lithine par la cellulose, en milieu aqueux.

L'étude de l'action de la solution aqueuse de lithine sur la cellulose faite à 20°C. de la même manière que dans le cas de la potasse a donné des résultats complètement différents de ceux du cas précédent [11]. Il n'y a pas de faisceau convergent des droites de la « méthode des restes » et, en admettant, par analogie avec ce qui a lieu dans le cas de la soude et de la potasse, que l'origine à l'ordonnée des droites de la « méthode des restes » donne la fixation chimique de la lithine par la cellulose, la courbe de fixation est continûment croissante, sans aucun palier de fixation constante fig. (3). Le point d'inflexion de la courbe ne nous permet pas de déterminer si la courbe tend vers l'un ou l'autre des composés :

$$[1\ C_6H_{10}O_5 \,.\, 3\ LiOH]n \quad \text{ou} \quad [C_6H_{10}O_5 \,.\, LiOH]n$$

Les courbes de la figure 3 *bis* tracées d'après les résultats expérimentaux d'autres chercheurs permettent de faire une comparaison. Ces auteurs ayant employé la « méthode indirecte », nous avons également effectué une série d'expériences en utilisant la même méthode et nous avons constaté que l'allure générale de la courbe de fixation, bien qu'un peu différente à certains endroits, est tout à fait analogue à celle obtenue par la « méthode des restes » et celle de SAITO [15].

D'autre part, l'examen aux rayons X fait par divers auteurs [16] montre que c'est à partir d'une concentration d'environ 4 N qu'on observe une modification complète du diagramme.

Comment peut-on expliquer ce comportement de la lithine différent de celui de la soude et de la potasse ? Il n'est pas exclu que l'hydratation des ions, celle de Li^+ étant beaucoup plus grande que celle de Na^+ et K^+, joue un rôle, mais l'état actuel des connaissances sur le problème de l'hydratation des ions ne nous permet pas d'avoir une idée précise de la manière par laquelle cette hydratation interviendrait dans la fixation chimique des alcalis par la cellulose.

Conclusions.

Les résultats précédents permettent de conclure qu'au cours de l'action des solutions aqueuses de potasse et de lithine sur la cellulose, il y a une fixation chimique croissante de la base sur les fonctions réactives des macromolécules. Dans le cas de la potasse cette fixation est tout à fait comparable à celle de la soude ; elle reste constante dans certains domaines de concentration de la solution et correspond à la formation de quatre combinaisons moléculaires d'addition ayant des rapports stœchiométriques simples. Par contre, dans le cas de la lithine, cette fixation est continûment croissante

L'existence de composés moléculaires d'addition stœchiométriques dans le cas des alcali-celluloses potassiques venant s'ajouter à celle des mêmes alcali-celluloses sodiques, ainsi qu'aux composés d'addition formés par l'alcool polyvinylique et l'eau [17], par l'amylose et diverses bases alcalines en solution diluée [18] ou encore par l'amidon et la soude [19], apporte de nouveaux arguments en faveur de la nature définie des combinaisons moléculaires d'addition formées par de nombreuses macromolécules naturelles et synthétiques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Mercer 1844 d'après A. Parnell. — *The Life and Labours* of John Mercer. Longmans Green and Co, London, 1886. Brevet anglais 1850 nº 13296.

(2) W. Vieweg. — *Ber.* 1907, **40,** 3876, 4908. 1908, **41,** 3269. 1924, **57,** 1917. *Z. Angew. Chem.*, 1924, **37,** 1008.

(3) G. Champetier. — *C. R.* 1931, **192,** 1593. 1932, **195,** 499. *Ann. Chim.*, 1933, **20,** 5.

(4) O. Schwarzkoff. — *Z. Electrochem.*, 1932, **38,** 353.

(5) J. M. Neale. — *J. Text. Inst.*, 1929, **20** T. 373. 1930, **21** T., 225. 1931, **22** T., 320-349.

(6) P. Pfeiffer. — *Organische Molekülverbindungen F. Enke*, Stuttgart, 1927.

E. G. V. Percival et G. G. Ritchie. — *J. Chem. Soc.*, London, 1936-1765.

(7) P. Karrer et K. Nishida. — *Cellulosechem.*, 1924, **5,** 69.

(8) F. A. H. Schreinemakers. — *Z. Physik, Chem.*, 1893, **11,** 81.

(9) L. Clément et C. Rivière. — *Bull. Soc. Chim.*, 1943, **10,** 386.

P. Clément. — *Ann. Chim.*, 1947, **2,** 420.

J. Tankard. — *J. Text. Inst.*, 1937, **28** T., 263.

H. Sihtola et The Svedberg. — *Acta Chemica Scandinavia* 1948, **2,** 474-485.

(10) G. Champetier et J. Néel. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16,** 930.

(11) G. Champetier et K. G. Ashar. — *Makromol. Chemie*, 1951, **6,** 85.

(12) F. Dehnert et W. Konig. — *Cellulosechem.*, 1924, **5,** 107.

(13) E. Heuser et R. Bartunek. — *Cellulosechem.*, 1925, **6,** 19.

(14) E. Heuser et W. Niethammer. — *Cellulosechem.*, 1925, **6,** 13.

(15) G. Saito. — *Kolloïd-Beihefte*, 1939, **49,** 365.

(16) J. R. Katz. — *Cellulosechem.*, 1925, **6,** 35.

G. Von Susich et W. W. Wolff. — *Z. Physik Chem.*, 1930, (B)**8,** 221.

K. Hess et C. Trogus. — *Z. Physik Chem.*, 1931 (B)**11,** 381.

Th. Petitpas. — *Mémorial Services Chimiques Etat*, 1948, **34,** 145.

(17) J. Néel. — *C. R.*, 1950, **230**, 2188 et 2293.

((18) F. R. Senti et L. P. Witnauer. — *J. Am. Chem. Soc.* 1948, **70,** 1438.

19) G. Champetier et O. Yovanovitch. — *J. Chimie Physique*, 1951. Ce numéro, p. 589.

LES ALCALI-AMIDONS

par. G. CHAMPETIER et O. YOVANOVITCH
(Laboratoire de Chimie Macromoléculaire,
Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, Paris)
Manuscrit reçu le 6-4-1951

Le comportement de la cellulose vis-à-vis des solutions aqueuses alcalines a fait l'objet de maints travaux ; si la plupart des auteurs sont maintenant d'accord sur l'existence d'une fixation chimique de la base alcaline sur les oxhydriles cellulosiques, des discussions persistent quant à la formule des alcali-celluloses et même sur la validité des rapports stœchiométriques mis en évidence par diverses méthodes (1), notamment par une variante de la méthode des restes employée précédemment par l'un de nous (2), puis par d'autres chercheurs.

Nous avons tenu à appliquer la même méthode à l'étude du système amidon-soude-eau pour chercher dans ce cas l'existence d'alcali-amidons et préciser leurs formules. Nous ne reviendrons pas sur cette méthode qui a été précédemment discutée par G. CHAMPETIER et J. NÉEL (3). Nous rappellerons seulement qu'elle consiste à traiter l'amidon par une solution de soude de concentration déterminée, puis à essorer progressivement l'amidon imprégné de la solution sodique, dans le cas présent au moyen d'une centrifugeuse, et à prélever au cours d'une série d'essorages de plus en plus poussés des prises d'essais contenant des quantités décroissantes d'eaux-mères d'imbibition. En rapportant les quantités de soude et d'eau à un même poids d'amidon, les points figurant les compositions analytiques des diverses prises d'essais, pour une même concentration de la solution initiale, se placent en ligne droite. Cette droite passe par le point, impossible à atteindre expérimentalement, qui correspondrait à la composition d'une prise d'essai limite, de laquelle l'essorage aurait éliminé toute l'eau-mère.

La détermination de ce point est aisée, si dans un certain domaine de concentration ce produit-limite a une composition constante, ce qui se traduit par l'existence d'un faisceau de droites concourantes pour les diverses concentrations initiales envisagées.

C'est ainsi que l'un de nous (2) a mis en évidence quatre alcali-celluloses correspondant à des rapports stœchiométriques simples :

$(2\ C_6H_{10}O_5 .\ NaOH)_n$; $(3\ C_6H_{10}O_5 .\ 2\ NaOH)_n$; $(4\ C_6H_{10}O_5 .\ 3\ NaOH)_n$; $(C_6H_{10}O_5 .\ NaOH)_n$.,

qui ont été retrouvées par M. ASHAR dans le cas de la fixation de la potasse par la cellulose (4).

Les recherches de l'une de nous (5) ont porté sur l'amidon de maïs, préalablement lavé à l'eau distillée, puis à l'alcool et séché au moins 10 jours à 105°. Dans chaque essai, 5 g. de cet amidon ont été mis en contact à la température de 18-20° avec 100 cm³ d'une solution de soude de concentration connue. Lorsque l'équilibre est atteint, en 1 à 10 jours, suivant le titre de la solution d'imprégnation, le gel est essoré, de manière à éliminer l'eau-mère progressivement. Des échantillons de moins en moins imprégnés de solution sodique sont prélevés, pesés et analysés. A cette fin, après dosage de la soude par l'acide chlorhydrique normal, l'amidon est précipité par l'alcool éthylique absolu, lavé avec ce même alcool par diffusion, séché à 105° pendant 48 heures et pesé, ce qui permet de déduire le poids d'eau. Les concentrations des solutions de soude employées ont varié de 100 g/l. à 604 g/l.

Les droites de la méthode des restes forment trois faisceaux concourants correspondant aux rapports stœchiométriques simples (5).

$(2\ C_6H_{10}O_5\ NaOH)_n$. ; $(C_6H_{10}O_5 .\ NaOH)_n$; $(C_6H_{10}O_5 .\ 2\ NaOH)_n$,

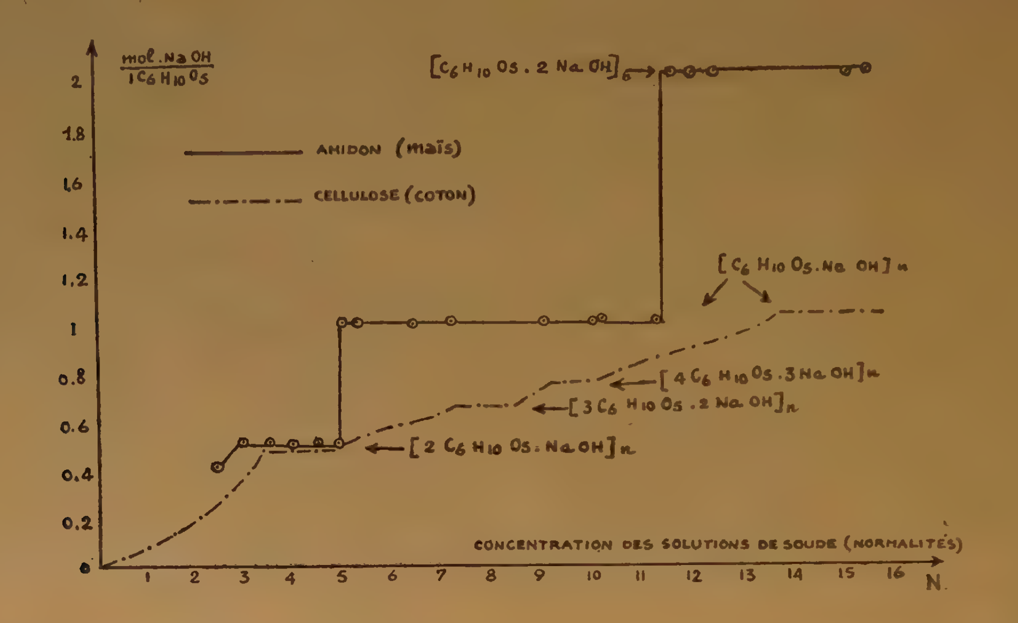
et par conséquent à des combinaisons moléculaires d'addition binaires définies, exemptes d'eau d'hydratation.

Si l'on trace la courbe représentant la variation de la quantité de soude fixée en fonction de la concentration de la solution sodique, ces trois combinaisons d'addition se traduisent par de longs paliers de fixation constante de l'alcali, raccordés par des lignes sensiblement verticales. Il y a là une différence capitale avec la courbe analogue obtenue pour la cellulose. Au lieu de passer progressivement d'une alcali-cellulose à la suivante par une fixation de soude topochimique et statistiquement croissante, le passage d'un alcali-amidon au suivant s'effectue brusquement dans un domaine de concentration extrêmement restreint, sinon par une discontinuité,

comme cela a lieu pour les sels doubles minéraux. Ce n'est que pour les faibles concentrations (inférieures à 3 N) que la fixation de soude par l'amidon a le même aspect topochimique que pour la cellulose. Il n'a pas été possible cependant d'étudier le phénomène pour de très faibles concentrations des solutions sodiques (inférieures à 2,5 N), car l'amidon prend alors une teinte brune et forme peu à peu avec la solution sodique une dispersion homogène, qui ne peut être rassemblée par les procédés de centrifugation courants (6.400 t/min.).

2°) Du point de vue de l'application de la méthode des restes, le comportement du système ternaire amidon-soude-eau est tout à fait comparable à celui d'un système ternaire minéral, en ce qui concerne les discontinuités de passage d'une combinaison d'addition à la suivante.

3°) L'identité de composition de deux alcali-amidons et de deux alcali-celluloses s'explique par l'analogie structurale de la cellulose et de l'amidon, tandis que l'existence d'alcali-celluloses et d'alcali-amidons différents tient à la stéréoisomérie de ces



La seconde différence est l'absence de combinaisons moléculaires d'addition intermédiaires entre $(2\ C_6H_{10}O_5 . NaOH)_n$ et $(C_6H_{10}O_5 . NaOH)_n$ et l'existence d'une combinaison d'addition supplémentaire $(C_6H_{10}O_5 . 2\ NaOH)_n$.

L'analogie réside dans l'identité des formules de deux alcali-amidons et de deux alcali-celluloses : $(2\ C_6H_{10}O_5 . NaOH)_n$ et $(C_6H_{10}O_5 . NaOH)_n$.

Conclusions.

La discussion des résultats obtenus appelle les remarques suivantes :

1°) L'amidon de maïs forme au sein des solutions sodiques de concentrations comprises entre 3 N et 15 N trois combinaisons d'addition moléculaires de formules respectives :

$(2\ C_6H_{10}O_5 . NaOH)_n$; $(C_6H_{10}O_5 . NaOH)_n$; $(C_6H_{10}O_5 . 2\ NaOH)_n$,

correspondant chacune à un large domaine de concentration.

deux composés macromoléculaires, résultant de la disposition relative des groupes celloglucane successifs et, éventuellement, de la configuration cis ou trans du cycle glucopyranique.

4°) L'absence de fixation topochimique entre les différents alcali-amidons est certainement attribuable à la structure non fibreuse de l'amidon et à son degré de polymérisation relativement faible.

5°) Les résultats obtenus pour les alcali-amidons par la méthode des restes confirment ceux que l'un de nous [2] [3] avait précédemment indiqués pour les alcali-celluloses en appliquant cette méthode.

Remarques.

1°) Les présentes recherches ont porté sur l'amidon de maïs ; il serait évidemment intéressant de voir si des résultats analogues sont obtenus avec d'autres variétés d'amidons, notamment avec la fécule de pomme de terre ou avec l'amidon d'arrow-root. Nous nous proposons d'étendre ultérieurement ce travail.

2°) Il est possible qu'en toute rigueur, le terme d'amidon doive être réservé à la substance telle qu'elle se trouve dans son état naturel (les mêmes difficultés se présentent d'ailleurs à un degré moindre pour la cellulose). L'action de la soude peut éventuellement produire une certaine désagrégation des éléments complexes de la matière primitive, peut-être même une certaine dépolymérisation ; de même, nous n'avons pas fait de distinction éventuelle entre l'amylose et l'amylopectine.

Si ces considérations présentent, sans contredit, un fort intérêt du point de vue de la structure du grain d'amidon, elles n'interviennent qu'en second lieu dans les phénomènes que nous avons voulu étudier et qui se rapportent uniquement à la fixation des molécules soude sur des chaînes macromoléculaires construites à partir du motif celloglucane, comme c'est également le cas pour la cellulose. En l'absence d'une terminologie précise, nous avons préféré conserver le terme d'alcali-amidons, en lui donnant le sens le plus général. Des recherches ultérieures permettront peut-être de plus subtiles distinctions.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Voir notamment G. Champetier. Les combinaisons d'addition des composés macromoléculaires. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 153.
(2) G. Champetier. — *Ann. Chim.*, 1933, **20**, 5.
(3) G. Champetier et J. Néel. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 930.
(4) G. Champetier et K. G. Ashar. — *Makromol. Chem.*, 1951, **6**, 85.
K. G. Ashar. — *J. Chim. Phys.*, 1951, 585.
(5) O. Yovanovitch. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 1833.

QUELQUES RÉSULTATS CONCERNANT LA SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE DE LA CELLULOSE ET DE SES DÉRIVÉS

par P. BARCHEWITZ, L. HENRY et J. CHEDIN
Laboratoire Central des Services Chimiques de l'État, Paris

Nous avons examiné les spectres d'absorption infra-rouge des fibres de cellulose et de nitrocellulose dans la région des fréquences fondamentales des fonctions oxhydriles. Nous en avons tiré quelques conclusions sur l'état des fonctions alcooliques et leur mode d'association dans ces fibres.

ELLIS et BATH [1] ont observé les bandes d'absorption du groupe oxhydrile à 1,5 et 2 μ. L'extrême faiblesse de la bande à 1,44 μ et l'absence de bande à 2,02 μ dans leurs spectres ont permis à ces auteurs de conclure que dans la cellulose naturelle il existe peu de groupes oxhydriles non associés.

NIKITINE [2] a confirmé que pratiquement dans les fibres naturelles tous les oxhydriles sont inclus dans la liaison hydrogène. Cet auteur n'a pas davantage mis en évidence l'existence de OH libre d'association dans les fibres mercerisées, mais la bande large qui rend compte des OH inclus dans la liaison hydrogène couvrant la bande « OH libre » pourrait, ainsi qu'il le fait remarquer, masquer cette bande si elle est très faible.

S'il existe dans les fibres natives quelques fonctions alcool non associées, elles doivent se manifester dans nos spectres par une bande à 2,74 microns.

Des linters blanchis et séchés à 100° sous vide en présence de P_2O_5 pendant plusieurs heures révèlent une très faible bande à 2,74 microns (3.650 cm^{-1}) qui disparaît dès que les fibres reprennent un peu d'humidité (fig. 1). Il semble, d'autre part, que les traitements subis par la cellulose (préhydrolysée dans l'acide nitrique ou non) ont pour effet de faciliter un réarrangement tendant à supprimer les OH libres (une fois le traitement terminé et la cellulose séchée longtemps) et à augmenter les liaisons dont la solidité est faible.

L'eau qui se fixe sur les oxhydriles libres ou qui vient rompre les associations les plus faibles provoque un déplacement de la bande OH associée vers les basses fréquences indiquant des liaisons hydrogène fortes.

Cellulose mercerisée.

Nous avons pensé que nous trouverions davantage de OH libres dans le coton mercerisé, mais cette prévision ne s'est pas réalisée. Toutefois, l'aspect

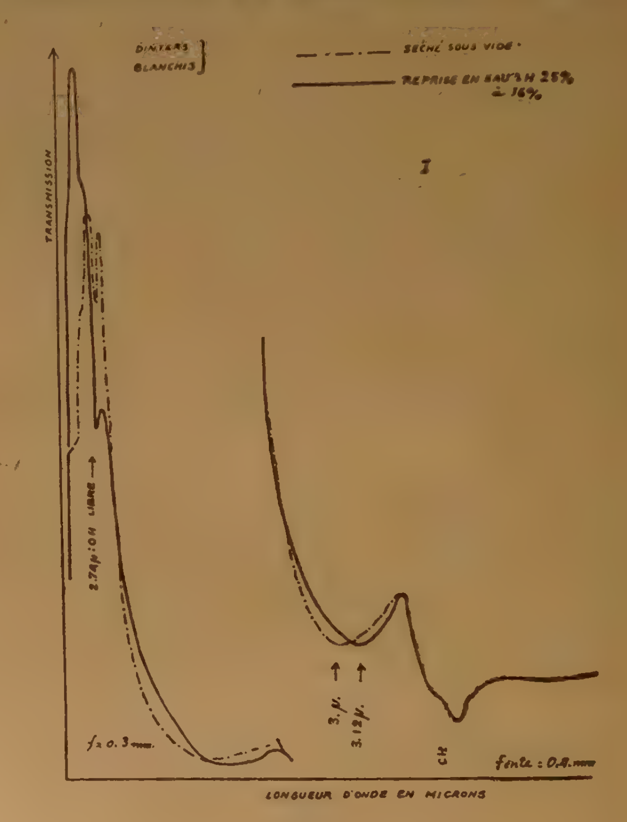


Fig. 1.

général de la bande d'absorption infra-rouge due aux OH associés est très différent. Le maximum de la bande des linters est à 3.330 cm^{-1} (3 microns) tandis que la bande des linters mercerisés est à 3.175 cm^{-1} (3,150 microns). L'énergie moyenne d'association des fonctions alcool correspondant au maximum d'absorption est donc plus grande dans les cotons mercerisés que dans les cotons simplement blanchis.

La figure 2 est la reproduction des spectres d'un linters blanchi par la soude et d'un linters dont la mercerisation a été contrôlée aux rayons X, les deux préparations ont été séchées à 100° sous un vide de 1,5 cm. de mercure pendant 5 heures et transportées

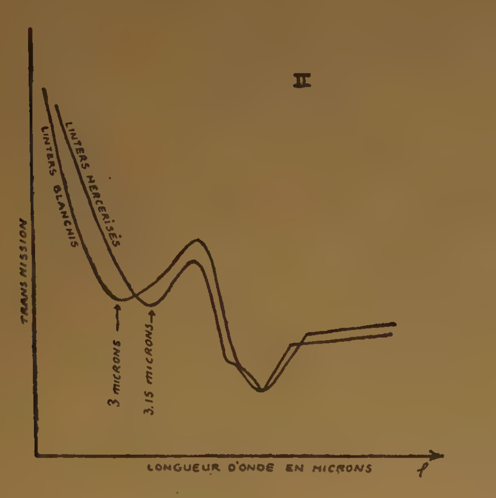


Fig. 2.

dans le spectrographe sans reprise d'humidité. Cette figure montre le déplacement de la bande OH associée.

Celluloses « activées ».

Nous avons examiné également des celluloses « dites activées », en utilisant une autre série de solvants que celle préconisée par STAUDINGER, car il fallait finir l'opération dans du tétrachlorure de carbone.

Les linters sont gonflés dans l'eau, le déplacement de l'eau est effectué par de l'acétone et enfin l'acétone est déplacé par du tétrachlorure de carbone. Le produit est examiné au sein de ce liquide. Une bande à 2,74 microns (3.650 cm^{-1}) apparaît correspondant à quelques % de fonctions alcool libérées de leurs associations, mais un séchage à l'étude (110° pendant 3 heures) rend à la cellulose le spectre de la fibre séchée directement.

Cette expérience montre que la cellulose a une très forte tendance à se réorganiser de façon à inclure le plus possible de fonctions oxhydriles dans la liaison hydrogène. Nous comptons poursuivre le travail sur ces celluloses gonflées ; en effet, s'il n'était jamais possible de faire apparaître qu'un petit nombre de OH libres par cette méthode, il serait permis de penser que l'eau de gonflement ne se substitue aux liaisons hydrogène entre les alcools qu'à la faveur de désorganisations locales.

Examen des nitrocelluloses.

On peut se demander ce qu'il advient quand on substitue aux hydrogènes des groupements nitrates de dimensions plus volumineuses.

M. Marcel MATHIEU (3) a mis en évidence qu'au cours de la nitration les « anneaux glucose » glissent sur les plans qui les contiennent et que sur ces plans, la distance séparant les axes des chaînes passe de 8,2 à 12,86 Å quand on atteint la dinitrocellulose tandis que les autres paramètres de la maille sont peu modifiés, cette augmentation de la distance entre les chaînes des anneaux glucose correspond sensiblement au double de la projection du groupe nitrate sur ces plans.

Nous avons examiné des spectres de fibres de nitrocellulose aux taux d'azotes suivants : 6,7 et 11,2 % obtenues par nitration dans l'acide nitrique pur et 13,8 % obtenu par nitration dans un bain sulfo-nitrique (fig. 3).

Sans doute existe-t-il des OH libres dès que la nitration commence, mais au début l'importance relative de ces vibrateurs reste faible. La cellulose avec ses OH normalement associés reste intacte dans de grands domaines.

L'examen du spectre de la cellule nitrée à 6,7 % confirme ce point de vue. Une bande à 2,74 microns apparaît correspondant à des oxhydriles libérés de leurs liaisons par écartement des chaînes mais il reste une forte bande due aux fonctions alcooliques engagées dans des liaisons hydrogène du type « oxhydrile... oxhydrile ».

Au taux d'azote de 11,2 % correspondant sensiblement au dérivé dinitré (dans chaque résidu glucosique deux des oxhydriles sur trois sont alors nitrés de façon statistique), on n'observe plus sur le spectre d'absorption qu'une bande très faible à 3 microns correspondant aux liaisons entre les fonctions alcooliques. D'autre part, apparaît à 2,74 microns (3.650 cm^{-1}) une bande OH correspondant à une partie de ces fonctions libérées de toute perturbation et une autre bande à 2,80 microns (3.571 cm^{-1}) correspondant à des associations du même ordre que celles observées pour les alcools au sein du solvant comme le nitrobenzène, donc beaucoup plus faibles, et mettant en jeu des énergies d'interaction moindres.

Entre les bandes à 3.650 cm^{-1} et à 3.571 cm^{-1}, il existe une différence de fréquence de 79 cm^{-1} correspondant à une énergie d'association de l'ordre de 1 kcal. 3 par molécule, si l'on admet que les déplacements de la bande OH associée par rapport à la bande OH libre sont proportionnels à l'énergie d'association.

Si nous supposons les fonctions alcooliques et les fonctions nitriques réparties au hasard le long

des chaînes, les probabilités pour que les fonctions alcooliques entrent dans les trois états possibles à savoir : libres, associées à un groupe nitrique, associées à un autre groupe alcoolique sont repectivement les suivantes : 28, 32 et 3 pour 11,2 % d'azote.

L'intensité d'absorption des bandes dues à ces trois états possibles des fonctions alcool correspond approximativement à ces probabilités (nous avons fait l'hypothèse que si une des fonctions alcooliques secondaires voisines était nitrée l'autre était libre d'association pour des raisons stériques).

Cette nitrocellulose à 11,2 mise dans une atmosphère humide (rH = 76 %, température 16°, reprise en poids 2,4 %) possède une large bande associée due à l'eau et on observe une diminution corrélative de la bande OH libre qui montre que l'eau se fixe préférentiellement sur les fonctions alcooliques libres d'association.

Enfin, l'examen du coton nitré à 13,8 % ne révèle plus que la présence de OH libres. Ce fait peut paraître étonnant et pour l'expliquer, on peut se demander si à la fin de la nitration, l'alcool secondaire voisin d'un alcool déjà nitré ne se nitre pas avec une difficulté plus grande pour des raisons stériques et de polarisation électrique.

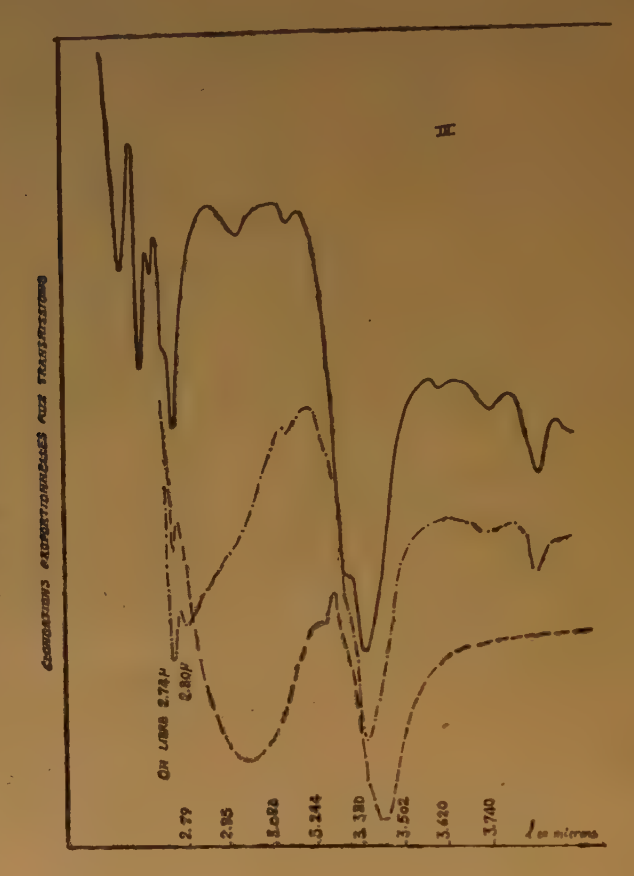


Fig. 3.

Note sur la partie expérimentale.

Les spectres ont été effectués au moyen d'un spectrophotomètre Beckman à optique de fluorure de lithium.

Un dispositif permettait de noyer les préparations dans du tétrachlorure anhydre (séché sur baryte avant de les sortir de l'appareil à dessécher. Les préparations étaient ensuite manipulées sans sortir du tétrachlorure.

Le linter dont les spectres sont reproduits figure 1 avait subi le traitement suivant :

Cuisson dans la soude à 12 pour mille pendant 4 heures à 145° suivie d'un blanchiment à l'hypochlorite.

Les reprises en eau étaient effectuées dans des enceintes avec une tension de vapeur relative de 25 et 75 % à la température de 16°.

CONCLUSION. — De ce qui précède, il résulte qu'une fibre de cellulose séchée avec soin par les procédés usuels, a, pratiquement, tous ses groupes oxydriles engagés dans des associations (entre eux-mêmes) du type liaison hydrogène. Ceci n'est peut-être pas surprenant, si l'on considère ce qu'on est convenu d'appeler la « partie cristalline » de la fibre. Mais l'absence presqu'intégrale de groupes -OH « libres » vibrant vers 3.650 cm oblige d'admettre qu'il en est de même dans la « partie amorphe ».

Autrement dit, étant donné que l'établissement d'une liaison H entre deux groupes -OH (ou 1 OH et 1 -O-) exige une distance 0 ... 0 très courte et contenue entre deux limites rapprochées, on doit conclure que dans la fibre sèche, il n'y a pas, au point de vue des *distances* entre chaînes ou entre groupes, une grande différence entre régions « cristallines » et « amorphes », mais tout au plus, une différence quant à la rigueur de l'*ordre*. Autrement dit, les parties « amorphes » semblent devoir être considérées comme tout à fait analogues aux « cristallines » (celles qui donnent lieu à diagramme X), mais avec de légères fluctuations dans la perfection de l'arrangement des longues chaînes moléculaires. Ces fluctuations ne peuvent être de l'ordre que de 0,2 à 0,3 A°, sinon on trouverait des groupes -OH « désassociés » en proportion beaucoup plus grande. Mais elles doivent, comme dans les liquides, s'amplifier d'autant plus qu'on s'éloigne d'un élément donné, choisi comme origine, en sorte qu'il ne peut apparaître, pour ces parties désordonnées, un diagramme X de cristal, même imparfait. D'ailleurs, le fait de nitrer, partiellement, qui correspond à un éloignement des chaînes de plusieurs Å (en sus de leur écartement normal dans les régions ordonnées) fait bien apparaître des groupes -OH désassociés.

BIBLIOGRAPHIE

(1) ELLIS et BATH. — *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2859, 1940.

(2) V. N. NIKITINE. — *J. Chim. Phys. de Acad. des Sci. de U.R.S.S.*, **23**, 775 (juillet 1949).

(3) M. MATHIEU. — *Nitration de la cellulose.* Hermann, éditeur.

ESSAI D'INTERPRÉTATION DE LA FORMATION DES POLYACÉTALDÉHYDES PAR CRISTALLISATION POLYMÉRISANTE DE L'ACÉTALDÉHYDE LIQUIDE

par Maurice LETORT et Julien PETRY

SOMMAIRE

Après avoir rappelé l'évolution du problème ainsi que la méthode qu'ils ont employée et leurs résultats expérimentaux, les auteurs proposent une interprétation qui rend compte de l'ensemble de leurs observations concernant l'influence, sur le rendement de la réaction et la masse moléculaire des polyacétaldéhydes obtenus, de la concentration en peroxyde du monomère, de la vitesse de cristallisation, du nombre d'amorces employées pour déterminer la solidification.

Cette théorie postule que la polymérisation aurait son siège à la surface de séparation du cristal et du monomère liquide chargé de traces de peroxyde. Elle attribue deux rôles à la cristallisation : la surface cristalline orienterait les molécules de monomère, d'autre part, la cristallisation provoquerait la dissociation en radicaux libres du peroxyde. La cinétique de la réaction (d'où le rendement et la masse moléculaire) serait profondément affectée par la nature du processus de terminaison des chaînes de polymérisation ; suivant la taille moyenne du cristallite, ce processus se ferait par désactivation spontanée du radical-polymère ou par recombinaison biparticulaire de ces radicaux.

1. — *INTRODUCTION*

La préparation d'acétaldéhyde de haute pureté destiné à des recherches de cinétique chimique en phase gazeuse, a conduit l'un de nous à observer pour la première fois le polyacétaldéhyde en 1933 (4). Depuis 1942, l'étude systématique de cette polymérisation nouvelle s'est poursuivie dans notre laboratoire.

Tous les auteurs qui se sont intéressés au polyacétaldéhyde, sont d'accord pour lui attribuer la constitution :

$$-\left[-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - O -\right]_n-$$

(cf. spécialement (13,12). Le groupement monomère serait donc le même que dans le paraldéhyde et le métaldéhyde, mais le polyacétaldéhyde se distingue de ces polymères classiques par une masse moléculaire considérable (n pouvant atteindre 60.000 comme nous l'avons montré) ainsi que par des conditions de formation absolument originales.

En effet, M. Letort, X. Duval et Y. Rollin ont observé (7) que la formation du polyacétaldéhyde est exactement concomitante de la cristallisation du monomère (P.F. — 123,3° C). Ce fait essentiel a été confirmé depuis (11,1).

La cristallisation étant effectuée (en respectant l'ensemble des conditions requises sur lesquelles nous reviendrons), le réchauffement de la masse cristalline obtenue, au lieu de régénérer le monomère qui est un liquide très mobile, donne naissance à un milieu extrêmement visqueux ou rigide d'où l'on peut séparer, par dissolution du monomère résiduel dans l'eau, une matière solide, blanche, élastique qui se conserve apparemment inaltérée à la température ordinaire du moins pendant des semaines et qui constitue le polyacétaldéhyde.

A notre connaissance, ce phénomène est actuellement l'unique exemple d'un nouveau mode de polymérisation que nous proposons d'appeler la « *cristallisation polymérisante* ».

* * *

Il n'a pas été aisé de maîtriser complètement la préparation du polyacétaldéhyde.

En effet, les deux méthodes proposées par Letort et X. Duval (5) permettaient bien de préparer ce corps, mais avec une décevante irréproductibilité de rendement. Cette difficulté n'a été éliminée que lorsque nous avons fait récemment la preuve (8) qu'en outre de la cristallisation, la présence d'un initiateur peroxydique est indispensable à la réaction. Il en suffit d'ailleurs de traces ; par exemple, 1 mole de peroxyde pour 100.000 moles CH^3 CHO, ce qui correspond à 0,1 cc TPN d'oxygène gazeux dans 20 gr. d'acétaldéhyde, suffit pour qu'il apparaisse une quantité sensible de polyacétaldéhyde. Aussi croyait-on jusque-là que cette polymérisation était indépendante de toute intervention catalytique (6,11,1).

La réaction est également sensible à de très faibles quantités d'inhibiteurs comme Bevington et Norrish (1) l'ont montré les premiers : par exemple, nous avons constaté que 0,2 % en poids d'eau dans

le monomère annule le rendement d'une expérience qui normalement aurait donné 17 % de polyacétaldéhyde.

La reconnaissance de ces actions antagonistes, l'une et l'autre extrêmement sensibles, permet de comprendre maintenant l'incohérence des résultats antérieurement obtenus et dicte les précautions qu'il convient de prendre pour obtenir des résultats reproductibles. Il est indispensable pour cela de travailler à l'abri de l'air ; en effet l'acétaldéhyde se peroxyde très rapidement au contact de l'air tandis que la grande volatilité du monomère (Eb. 20° C) risque d'y introduire, par condensation de l'humidité atmosphérique, de petites quantités d'eau.

Ceci étant acquis, il devenait possible de rechercher comment la façon de conduire la cristallisation influe sur le rendement ([9]). Cette influence est considérable et compliquée. D'une façon qui était absolument imprévisible, elle ajoutait encore à la complexité initiale du phénomène.

2. — *MÉTHODE EXPÉRIMENTALE*

Notre mode opératoire ainsi que nos résultats d'expérience ont été décrits succinctement dans deux notes récentes ([8,9]) et, en détail, par l'un de nous ([10]). Nous résumerons ici ces exposés afin de faciliter la lecture du présent article dont l'objet est de proposer une interprétation, au moins préliminaire, des phénomènes observés.

Le monomère de départ est entièrement préparé en atmosphère d'azote très soigneusement débarrassé d'oxygène et de vapeur d'eau. Du paraldéhyde commercial pur (Rhône-Poulenc, R.P. cristallisable) est rectifié, puis dépolymérisé vers 40° C par quelques gouttes d'acide sulfurique pur ; l'acétaldéhyde recueilli est distillé par la suite, avec élimination d'une tête et d'une queue, dans le vide, de — 10° à — 80°. Malgré tout le soin donné à cette préparation à l'abri de l'air et malgré que l'acétaldéhyde ainsi obtenu ne donne aucune coloration au test classique des peroxydes à IK, il est à noter que ce produit, traité dans une expérience-type comme il sera dit ultérieurement, donne naissance à environ 0,5 % en poids de polyacétaldéhyde.

Le vase-laboratoire où l'on procède à la préparation du polyacétaldéhyde est constitué par un gros tube à essais en verre pyrex de 28 mm de diamètre intérieur et de 180 mm de hauteur disposé verticalement ; fermé en forme de demi-sphère à sa partie inférieure, il est clos à son extrémité supérieure par une fenêtre plane de quartz transparent scellée à une lèvre plane. Ce tube est logé exactement jusqu'à 150 mm de sa hauteur dans l'évidement axial d'un bloc cylindrique en aluminium qui sert de cryostat.

Le refroidissement du bloc-cryostat est produit par circulation automatique, réglée à volonté, d'azote liquide dans un serpentin de cuivre serti suivant une hélice à la périphérie de la masse métallique ([2]). Le bloc est protégé du réchauffement au contact de l'atmosphère par un vase Dewar à l'intérieur duquel il coulisse exactement.

La température de l'aldéhyde contenu dans le vase-laboratoire est lue sur un thermomètre à pression de vapeur d'éthylène ; entre — 100 et — 130° ce thermomètre permet d'apprécier le 1/20 de degré.

L'introduction de l'initiateur de polymérisation dans l'acétaldéhyde soumis à l'expérience est effectuée par préparation « *in situ* » du peroxyde. Cette méthode inspirée d'un procédé de préparation de l'acide péracétique ([15]) a l'avantage d'éviter toute manipulation et souillures concomitantes de l'aldéhyde. Nous procédons comme suit : 20 gr soit 25 cc à la température ordinaire d'acétaldéhyde (préparé comme il a été dit plus haut) ayant été distillés sous vide dans le vase-laboratoire, cet échantillon est refroidi jusque vers — 118°. On remplit alors le vase-laboratoire d'oxygène pur et sec sous 65 cm Hg de pression. A travers la fenêtre de quartz on soumet l'aldéhyde pendant une durée déterminée au rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure Des expériences annexes à — 118° ou à plus haute température nous ont montré que, l'équilibre de dissolution physique de l'oxygène dans l'aldéhyde liquide étant établi, le volume d'oxygène absorbé sous l'effet de l'irradiation (quelques dixièmes de cc à — 118°) est proportionnel à la durée de celle-ci. La quantité de peroxyde formé, dosée à IK, obéit à la même loi de proportionnalité. Nous admettons donc que la *concentration de l'acétaldéhyde en peroxyde est proportionnelle à la durée de l'irradiation (à — 118°)*. Disons pour fixer les idées que la photoxydation de 30 min. à — 118° correspond à environ 5 moles de peroxyde pour 100.000 moles CH_3 CHO.

Le graphique 1 traduit clairement le détail d'une expérience ; la température de l'échantillon d'acétaldéhyde y est portée en fonction du temps. Dans cette expérience, l'irradiation à — 118° a duré 30 min. exactement. Puis, la lampe à vapeur de mercure étant éteinte, le cryostat est réglé de façon que la préparation se refroidisse à une vitesse déterminée (par exemple 1/2° par min.) qui sera maintenue jusqu'à la fin de l'expérience. Lorsque le thermomètre à éthylène indique — 124,3° exactement, un poussoir magnétique projette dans l'aldéhyde un peu de poudre de verre qui rompt la surfusion. Le thermomètre remonte alors à — 123,3°, température de

cristallisation de l'acétaldéhyde pur (*). La courbe de température indique que toute la masse de l'aldéhyde se solidifie à cette température fixe. Nous désignerons par *P* la durée en min. de ce « *palier* » de *température.* Notre installation ne permet pas de prolonger cette durée au delà de 50 min. Un grand nombre de nos expériences ont été faites avec un palier de cristallisation de 20 min. *(expérience-type).*

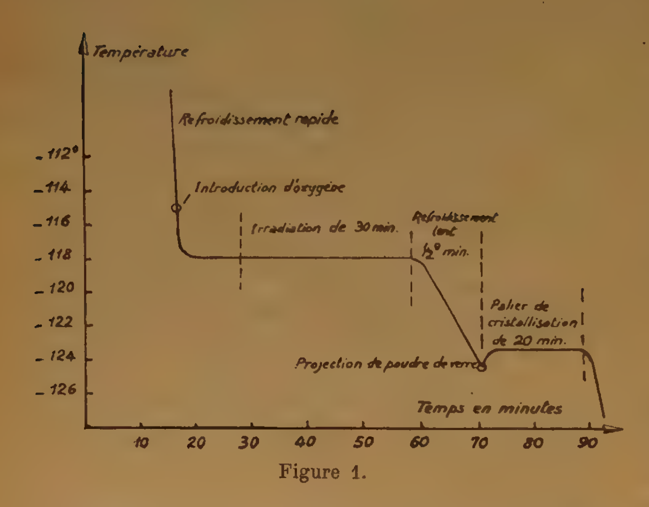


Figure 1.

Lorsque la chute de température du thermomètre à éthylène indique que toute la masse d'aldéhyde est solidifiée, le cryostat est retiré et le tube-laboratoire est réchauffé jusqu'à la température ordinaire en 15 min. environ. Le tube-laboratoire est alors ouvert et vidé de son contenu. Le polyacétaldéhyde formé est séparé du monomère résiduel par trituration prolongée de la masse sous l'eau ; il est séché rapidement sur buvard puis dans un siccateur à vide jusqu'à poids constant ce qui demande 24 h environ. On le pèse alors au 1/10 de gr.

3. — *RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX*

3 a. — *L'initiateur peroxydique est nécessaire pour que la cristallisation du monomère donne naissance à du polyacétaldéhyde.*

Comme nous l'avons déjà dit (§ 2), l'acétaldéhyde pur préparé aussi soigneusement que possible à l'abri de l'oxygène donne, dans une expérience-type, un rendement de l'ordre de 0,5 % en poids. Par contre, l'acétaldéhyde préparé de la même façon, mais irradié pendant 30 min. à — 118° sous oxygène, donne dans une expérience-type, un rendement de 17 % (*). L'irradiation (à — 118°) de l'acétaldéhyde pur en l'absence d'oxygène ou, inversement le contact (à — 118°) de l'aldéhyde pur et de l'oxygène en absence d'irradiation, ne donne que 1 % au plus de rendement.

(*) Cette remontée de température est plus ou moins rapide suivant le réglage de la vitesse de refroidissement du cryostat ; sa durée est de l'ordre de 1 min.

Il est important de noter ici que ces expériences sont reproductibles de façon très satisfaisante. Ainsi les rendements de huit expériences absolument indépendantes l'une de l'autre, faites dans des conditions qui donnent 17 % de rendement, ne s'écartent pas de plus de 0,5 % de cette valeur moyenne. *C'est la première fois, depuis que le polyacétaldéhyde a été découvert, que cette reproductibilité est atteinte.*

L'ensemble de ces observations conduit à penser que la présence de peroxyde est indispensable pour que la cristallisation ultérieure du monomère donne du polyacétaldéhyde ; l'acétaldéhyde qui serait rigoureusement débarrassé de peroxyde (ce qu'il est extrêmement difficile de réaliser dans la pratique) ne se transformerait pas en polyacétaldéhyde.

Cette proposition trouve sa démonstration rigoureuse quantitative dans les deux courbes de la fig. 3 que nous commenterons bientôt (§ 3 c). Ces courbes représentent, pour deux séries d'expériences, la variation du rendement en fonction de la teneur du monomère en peroxyde. On voit que l'une et l'autre *passent exactement par l'origine des coordonnées.*

3 b. — *Influence de la durée de la cristallisation sur la formation du polyacétaldéhyde et sur la masse moléculaire de celui-ci.*

La figure 2 représente les rendements d'une série d'expériences qui ont toutes été faites avec une concentration en peroxyde correspondant à 30 min. d'irradiation (à — 118° C). Dans ces expériences la durée P du « palier de température » de la solidification a varié de 3 à 48 min.

(*) Notons que la manipulation de l'acétaldéhyde au contact de l'air introduit insidieusement dans ce produit des quantités de peroxyde qui sont du même ordre de grandeur que celles que nous préparons de façon déterminée par photoxydation sous oxygène. Ainsi, un échantillon d'acétaldéhyde préparé par dépolymérisation du paraldéhyde au contact de l'air, donne 13 % de rendement dans une expérience-type. De même un échantillon préparé par dépolymérisation du paraldéhyde sous azote contenant 3 % en vol d'oxygène, donne dans les mêmes conditions, un rendement de 6 %. On conçoit donc que nos prédécesseurs aient obtenu du polyacétaldéhyde avec des rendements appréciables sans qu'ils aient ajouté systématiquement de peroxyde à leurs préparations.

Cette figure montre que, toutes conditions étant égales par ailleurs, la durée de la solidification a une influence considérable sur la formation du polyacétaldéhyde. Elle met nettement en évidence l'existence de trois domaines.

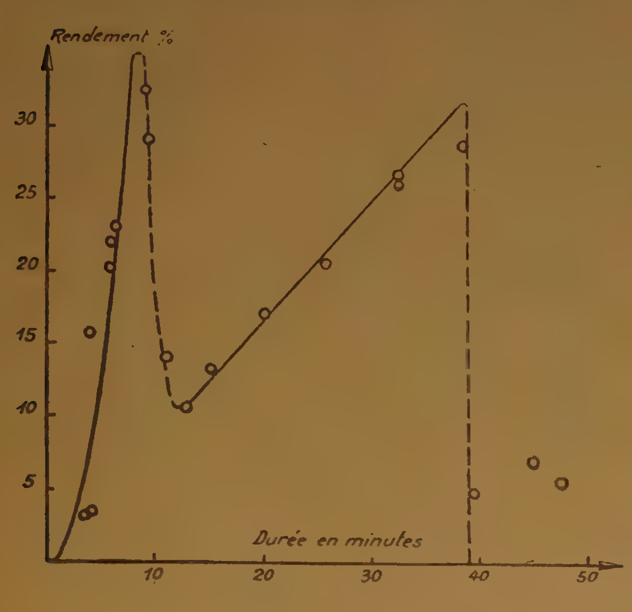


Fig. 2.

Pour les grandes vitesses de cristallisation (P ≤ 8 min.) le rendement de la réaction croît très rapidement avec P et atteint un maximum de l'ordre de 35 % pour P = 8 min. semble-t-il.

De P = 13 min. à P = 38 min. le rendement croît linéairement avec P ; il est à remarquer que le segment de droite ainsi dessiné s'extrapole exactement à l'origine des coordonnées.

Au-delà de P = 38 min., le rendement tombe brusquement aux environs de 6 %. Il sera intéressant d'étudier spécialement cette troisième zone dans un montage qui permettra d'atteindre de très faibles vitesses de solidification. Dans l'état actuel des choses nous pensons que si l'on parvenait à se débarrasser de la surfusion initiale, le rendement s'annulerait pratiquement pour cette troisième zone. Le polyacétaldéhyde recueilli dans ces expériences serait dû en effet, à ce que, dans les premiers instants de la cristallisation, la recalescence perturbe la vitesse de solidification ; tout se passerait comme si, pour ces expériences de solidification très lente, une part de l'acétaldéhyde était cristallisée, en début d'expérience, à une vitesse plus grande que celle qui correspond à la totalité de la masse. *Jusqu'à plus ample informé, nous ne nous intéresserons pas davantage à cette troisième zone.*

Fixant spécialement notre attention sur les deux premières zones de la figure 2, *la détermination de la masse moléculaire* du polyacétaldéhyde obtenu nous a permis de confirmer l'existence de la discontinuité abrupte qui sépare ces deux zones. Les masses moléculaires sont mesurées par la méthode de viscosité étalonnée par osmométrie. Malgré que ces mesures, peu précises, puissent donner des écarts de 20 à 30 % entre plusieurs déterminations faites sur le même échantillon de polyacétaldéhyde, il est très remarquable (cf. tableau),

1°) qu'au-dessous de P = 10 min., la masse moléculaire semble augmenter proportionnellement à P (de 400.000 pour P = 3 min. jusqu'à 1.100.000 pour P = 9 1/2 min.) ;

2°) qu'au delà de P = 10 min., cette masse qui est de l'ordre de 2.600.000) paraisse indépendante de P ;

3°) qu'aux environs de P = 10 min., la masse moléculaire semble être brusquement multipliée par un *facteur de* 2.

TABLEAU I

MASSES MOLÉCULAIRES DES POLYACÉTALDÉHYDES SUIVANT LA DURÉE DE LA CRISTALLISATION

N° d'exp.	P en min.	masse moléculaire	rendement,
C 4	3	400.000	3 %
C12	4	900.000	16 %
I' 1	6	1.100.000	20,5 %
C 3	6,5	1.000.000	23 %
d°	d°	1.100.000	d°
d°	d°	1.300.000	d°
C 8	9,5	1.100.000	32,5 %
C13	11,5	2.900.000	14 %
C 6	15	2.800.000	13 %
I 9	20	2.400.000	16,5 %
C10	26	2.600.000	21 %
C 2	32	2.400.000	26,5 %
d°	d°	2.500.000	d°
d°	d°	2.900.000	d°
C16	38	2.400.000	29 %
C 5	39	2.200.000	5 %

Ce quasi doublement de la masse moléculaire suggère qu'au dessous d'une certaine vitesse critique de cristallisation, les chaînes de polymérisation, au lieu de s'interrompre spontanément se termineraient

par recombinaison deux à deux de radicaux-polymères. Cette idée joue un rôle essentiel dans l'interprétation que nous proposons de l'ensemble du phénomène.

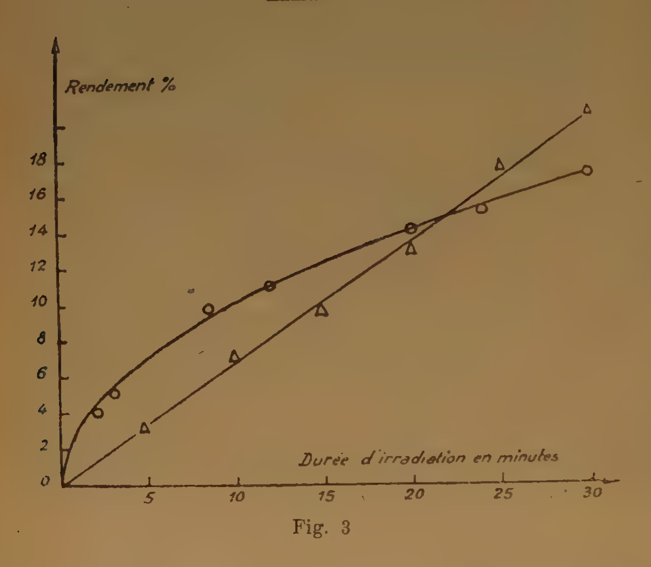


Fig. 3

Expériences avec une durée de cristallisation P = 20 min.

Afin de faire varier la concentration en peroxyde du monomère les échantillons d'aldéhyde étaient irradiés (sous 65 cm. Hg d'oxygène pur et sec) pendant des durées variables (de 2 à 120 min.) à — 118°. La cristallisation ayant été effectuée ultérieurement, nous observons que le rendement de la polymérisation est proportionnel à la puissance 1/2 de la durée d'irradiation ; en effet, les points expérimentaux se groupent autour de la parabole tracée en trait plein de la figure 3.

Etant donné, d'autre part, que la concentration en peroxyde du monomère est proportionnelle à la durée de la photoxydation (cf. § 2), nous pouvons donc conclure que, *pour ces expériences le rendement est proportionnel à la puissance 1/2 de la concentration en peroxyde.*

Nous avons confirmé ce résultat en irradiant des échantillons pendant 30 min. dans les mêmes conditions que précédemment, mais à des températures variant de — 30 à — 82°. La concentration en peroxyde est assimilée cette fois au volume d'oxygène absorbé pendant l'irradiation (après que l'équilibre de dissolution physique se soit établi). La cristallisation ayant été effectuée ultérieurement, les rendements obtenus sont donnés dans le tableau II ; il est clair que le rapport du rendement à la racine carrée du volume d'oxygène photochimiquement absorbé est sensiblement constant (colonne 4).

Tableau II

N° d'exp.	Températ. photoxydation	Rend. R	$\frac{R}{\sqrt{\text{vol. } O_2 \text{ abs}}}$	Masse moléculaire M	$M\sqrt{\text{vol. } O_2 \text{ abs}}$
T 2	— 30°	35 %	9,	1.000.000	3,9 10^6
T 1	— 42°	28 %	8,5	800.000	2,6 10^6
T 3	— 55°	23 %	8,5	1.200.000	3,2 10^6
T 4	— 65°	23 %	8,5		
T 7	— 68°	20 %	9	1.500.000	3,8 10^6
T 8	— 82°	18 %	9,2	1.900.000	3,2 10^6

Dans ce même tableau sont données les masses moléculaires des polyacétaldéhydes obtenus. Malgré que ces déterminations soient peu précises, la dernière colonne du tableau montre que *la masse moléculaire est sensiblement proportionnelle à la puissance — 1/2 de la concentration en peroxyde du monomère.*

3 c. — *Influence de la concentration en peroxyde du monomère sur le rendement de la polymérisation et sur la masse moléculaire des polyacétaldéhydes formés.*

Etant donné l'existence des deux zones de rendement (suivant la vitesse de solidification) mises en évidence dans le paragraphe précédent, deux groupes d'expériences ont été faits. L'échantillon de monomère utilisé étant toujours de 20 gr. toutes les expériences du premier groupe ont été effectuées avec une durée de cristallisation P = 20 min., tandis que celles du second groupe étaient faites avec une durée de cristallisation P = 6 min. seulement.

Expériences avec une durée de cristallisation P = 6 min.

Pour ces expériences, la photoxydation a été effectuée pendant des durées variables (de 5 à

30 min.) à — 118°, comme précédemment. Les points expérimentaux sont donnés sur la figure 3 ; il est clair que *le rendement est ici proportionnel à la concentration en peroxyde du monomère.*

Quant à la masse moléculaire, elle est alors sensiblement *indépendante* de cette concentration si l'on en juge par les résultats du tableau III.

TABLEAU III

N° d'exp.	Durée (min.) d'irradiation à — 118°	Rendement R	Masse moléculaire M
I' 6	5	3, %	900.000
I' 2	10	7, %	800.000
I' 5	15	9, %	1.000.000
I' 3	20	12, %	900.000
I' 4	25	17, %	1.100.000
I' 1	30	20,5 %	1.100.000

3 d. — *Influence du nombre d'amorces de cristallisation sur le rendement de la polymérisation.*

Dans toutes les expériences rapportées ci-dessus, la cristallisation a été amorcée, comme il a été dit (cf. § 2), par projection dans l'aldéhyde surfondu à — 124,3° exactement de 0,2 gr. de fine poudre de verre (diamètre moyen des particules : 1 mu environ). Comme nous soupçonnions que la taille moyenne des cristallites d'aldéhyde influe sur les caractéristiques de la réaction, nous nous sommes efforcés de faire varier ce facteur, toutes autres conditions égales d'ailleurs, en modifiant le nombre d'amorces de cristallisation. Afin de connaître précisément ce nombre, nous avons substitué à la poudre de verre, de petites billes de verre de 0,6 mm. de diamètre ; 300 billes pèsent 0,2 gr.

Ces expériences ont été faites avec une durée de photoxydation de 30 min. (à — 118°) et une durée de cristallisation P de 20 min. environ. Les résultats sont donnés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

N° d'exp.	P (min.)	Nombre m de billes	Rendement R
N 1	20	20	38,5 %
N 2	20	40	37, %
N 7	21	100	33, %
N 3	20	150	33, %
N 6	19	200	29, %
N 8	20	225	22, %
N 5	20	250	17, %
N 4	19	300	18,5 %

Qualitativement, il est clair que le nombre d'amorces de cristallisation a une influence sensible et que le rendement de la réaction augmente comme ce nombre diminue. Exception faite du point expérimental pour 250 billes, cette variation paraît régulière. De fait, il serait illusoire de rechercher des résultats quantitatifs très stricts de ce genre d'expériences. En effet, projetées d'un seul paquet dans l'aldéhyde surfondu, les billes n'y tombent pas séparément, mais en grappes ; il n'est donc pas sûr que chaque bille agisse. De plus, leur répartition dans la masse du liquide n'est pas uniforme ; le fond du tube-laboratoire, plutôt que les parois verticales de ce tube, est évidemment le lieu privilégié des impacts à la paroi.

4. — *INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS*

4 a). — *Localisation de la polymérisation.*

Comme on pouvait l'attendre et comme on le constate aisément, la cristallisation dans le tube-laboratoire se développe régulièrement en cours d'expérience, depuis la paroi interne jusqu'à l'axe du tube ; suivant cet axe, se trouve le thermomètre à éthylène. Le bloc cristallin affecte donc la forme d'un doigt de gant, l'épaisseur de la croûte cristalline s'accroissant depuis une valeur nulle au début de la cristallisation, jusqu'à 11 mm. lorsque la masse de l'échantillon est entièrement solidifiée.

Nous supposons que la polymérisation se fait *à la surface de séparation de la phase liquide et du cristal.* En effet, on sait (7) que la cristallisation est nécessaire pour que le polyacétaldéhyde se forme, mais par contre, rien dans nos observations ne permet de croire que la polymérisation initiée en un point à la surface du cristal se poursuive *à l'intérieur* de celui-ci ; des observations indépendantes ont conduit RIGBY, DANBY et HINSHELWOOD (11) à une conclusion analogue.

Considérons donc cette interface solide-liquide. Etant donné la forme de notre vase-laboratoire, il est évident que l'aire totale de cette interface varie à mesure que progresse la solidification ; de 40 cm² environ au début de la cristallisation, elle est de 30 cm², 17 cm² et 6 cm² lorsque la masse solidifiée est respectivement 50 % 75 % et 100 % de la masse initiale.

Cette interface n'est évidemment pas une surface uniforme comme le serait celle d'un cristal unique, Elle est constituée de la juxtaposition d'un très grand nombre d' « aires élémentaires », chacune d'elles correspondant à un cristallite.

Comme les expériences rapportées ci-dessus (§ 3 d) sur l'influence du nombre d'amorces de cristallisation

le suggèrent ainsi d'ailleurs que d'autres faits que nous commenterons bientôt (§ 4 c), nous considérons que la *taille des cristallites, c'est-à-dire la surface de l'aire élémentaire joue un rôle primordial* dans le mécanisme réactionnel. Nous considérons que cette aire serait le *siège même de la réaction;* la chaîne de polymérisation, initiée en un point, se développerait intégralement à l'intérieur de cette aire et ne pourrait passer d'un cristallite à l'autre.

Nous considérons, d'autre part, que le nombre de cristallites dont la juxtaposition forme l'interface solide-liquide totale est déterminé, du moins approximativement, dès que la couche cristalline initiale recouvre entièrement la paroi interne du tube-laboratoire au contact du liquide, c'est-à-dire dès les premiers instants de la solidification. On peut se représenter par exemple que chaque cristallite croît sous forme d'une fine aiguille qui s'allongerait depuis la paroi vers l'axe du tube suivant le rayon.

Une fois qu'elle est initiée en un point de l'aire élémentaire, la chaîne de polymérisation se développerait très rapidement comme c'est le cas de manière générale pour les polymérisations d'addition. De la sorte, la chaîne se développerait sur une seule ou sur quelques couches moléculaires au plus, de la surface cristalline.

Le rôle, ou du moins l'un des rôles, de la surface cristalline dans la polymérisation serait, comme dans le phénomène d'épitaxie bien connu des cristallographes, *d'orienter convenablement entre elles les molécules* $CH_3 - \underset{H}{\overset{C}{|}} = O$ *qui se déposent.* La formation du polymère étant amorcée en un point de la surface du cristal se propagerait très rapidement entre molécules voisines *fraîchement déposées.*

4 b). — *Radicaux libres initiateurs.*

D'autre part, l'influence du peroxyde sur la polymérisation conduit à penser que *celle-ci serait initiée par des radicaux libres* bien que nous ne connaissions pas d'autre exemple de polymérisation d'addition initiée par radicaux libres à aussi basse température (*).

L'origine des radicaux libres initiateurs n'est pas éclaircie. Deux hypothèses doivent être discutées.

La photoxydation de l'acétaldéhyde liquide met en œuvre, comme on le sait, un mécanisme en chaînes propagées par radicaux libres. On peut donc penser qu'entre le moment de la préparation « *in situ* » du peroxyde et la cristallisation, il se conserverait au sein de l'aldéhyde liquide un certain nombre de radicaux. Il faut noter toutefois que, toutes autres choses égales d'ailleurs, le rendement de la polymérisation reste exactement le même quel que soit l'intervalle de temps (quelques secondes à 180 min. dans nos expériences) qui s'écoule entre la fin de la photoxydation et le début de la solidification ; il en est de même, que la photoxydation soit effectuée à — 30° ou à — 118°. Or, la concentration en radicaux libres de l'aldéhyde liquide devrait être fortement affectée de ces variations à moins d'admettre une durée de vie considérable des radicaux.

De plus, il faut considérer qu'une autre méthode (Letort et X. Duval [5], Bevington et Norrish [1]) peut être utilisée pour préparer le polyacétaldéhyde ; elle consiste à condenser de la vapeur d'aldéhyde (mêlée de traces de peroxyde) sur une paroi froide où elle se solidifie. Or, on conçoit difficilement qu'il puisse y avoir vaporisation du peroxyde à l'état de radicaux libres.

Aussi inclinons-nous vers l'hypothèse qui consiste à admettre que ce serait la cristallisation elle-même qui provoquerait la dissociation du peroxyde, soit par adsorption de celui-ci sur le cristal, soit par la contrainte excessive que subirait la molécule peroxydique incorporée au réseau cristallin de l'aldéhyde.

On peut rapprocher de cette manière de voir quelques observations récentes [14]. Cette conception attribuerait un nouveau rôle à la cristallisation dans le phénomène de polymérisation ; d'une part, la cristallisation donnerait naissance aux radicaux initiateurs, d'autre part, elle orienterait entre elles les molécules du monomère comme nous l'avons déjà dit.

4 c). — *Initiation des chaînes de polymérisation.*

Désignons par c^+ le taux en radicaux de l'ensemble des molécules qui constituent la couche limite d'une « aire élémentaire » ; ces radicaux peuvent être aussi bien des radicaux initiateurs que des extrémités non saturées de chaînes en état de croissance (radicaux-polymères). Désignons par dc^+ l'augmentation (pendant un intervalle de temps dt) de ce taux, due à l'arrivée sur l'interface solide-liquide de molécules peroxydiques provenant de la phase liquide. Il est évident que cette valeur est proportionnelle à la concentration en peroxyde (soit c_k) du monomère liquide. Nous écrirons donc :

$$\frac{dc^+}{dt} = k_i c_k \qquad (1)$$

(en négligeant que c_k peut varier sensiblement au cours de l'expérience du fait de la différenciation que la cristallisation peut déterminer entre la com-

---

(*) Un brevet anglais récent (Brit. pat. 1948, 589.861) fait état toutefois de l'initiation par radicaux libres du type de Gomberg de polymérisations d'oléfines jusqu'à — 164°.

position du liquide et celle du solide ; nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe suivant).

4 d). — *Propagation des chaînes de polymérisation.*

Considérons la masse, soit M, de l'acétaldéhyde transformée en polymère à l'instant t. Conformément à la représentation que nous avons proposée de la réaction, on peut écrire que la vitesse de formation de polymère dM/dt est proportionnelle au produit de la « concentration superficielle » c^+ en radicaux par le nombre *n* de molécules de monomère qui se déposent dans le temps dt sur l'interface solide-liquide.

Ce nombre n augmente à mesure que la solidification se propage puisque la masse d'aldéhyde qui cristallise par sec est constante d'un bout à l'autre de l'expérience (*) (exception faite des premiers instants) alors que l'aire de l'interface solide-liquide diminue dans la proportion de 7 à 1 environ entre le début et la fin de la solidification.

Cette variation n'affecte pas cependant l'acte de polymérisation considéré extemporanément ; la durée qui s'écoule entre l'initiation et la terminaison d'une chaîne est, en effet, certainement très brève par rapport à la durée de la solidification de l'échantillon tout entier. La variation de n n'est sensible que si l'on considère la réaction à deux instants t_1 et t_2 assez éloignés l'un de l'autre.

Pour tenir compte de cette variation, il conviendrait de décomposer par la pensée l'opération globale en une succession d'opérations partielles à chacune desquelles serait attachée une valeur déterminée et fixe de n (ainsi d'ailleurs qu'une valeur déterminée et fixe de la concentration c_k en peroxyde du monomère liquide). Pour la théorie approchée qu'il suffit d'élaborer dans l'état actuel des recherches, ces précisions sont inutiles. En effet, les données expérimentales (rendement et masse moléculaire moyenne du polymère) ne sont connues que par examen de la masse globale du polymère obtenu, Or, manifestement cette masse globale n'est pas homogène ; il est immédiatement visible par exemple que le bloc élastique extrait du tube-laboratoire en fin d'expérience est plus compact à la périphérie qu'au centre. Cette masse représente évidemment la somme des masses partielles qui se sont formées successivement pendant le déroulement de l'expérience.

Il est donc justifié d'adopter pour n une valeur moyenne et constante pour chaque expérience, caractéristique de la vitesse de solidification pour cette expérience. Il en est de même pour la concentration c_k qui intervient dans l'équation précédente. Ceci revient à dire qu'en première approximation nous considérons l'aire de l'interface solide-liquide ainsi que la concentration c_k comme invariables au cours de l'expérience.

Puisque nous avons toujours utilisé des échantillons de même masse (20 gr.) de monomère, il est évident que n est inversement proportionnel à la durée P de la solidification de l'échantillon tout entier. En définitive, nous pouvons donc écrire :

$$\frac{dM}{dt} = k_p \, . \, c^+ . \frac{1}{P} \qquad \text{(II)}$$

4 e). — *Terminaison des chaînes de polymérisation.*

Nous rapprochons le cas qui nous occupe des considérations récemment développées par R. N. Haward [3] sur le mécanisme de la polymérisation dans un système de « particules discrètes », spécialement dans le cas de la polymérisation en émulsion. D'après cet auteur, au-dessous d'une certaine taille limite la sphérule du corps à polymériser ne porterait au plus qu'un seul radical-polymère ; celui-ci n'aurait d'autre issue que de se désactiver spontanément alors que, lorsque la sphérule porte au moins deux radicaux-polymères, la rupture des chaînes de polymérisation se ferait par combinaison (ou disproportionnation) de deux radicaux. C'est cette idée que nous appliquerons aux « aires élémentaires » précédemment définies.

Afin de parvenir à des équations finales satisfaisantes nous devons toutefois ajouter l'hypothèse supplémentaire que la rupture de chaînes, *qu'elle soit mono ou bi-particulaire, est d'autant plus probable que la surface de l'aire élémentaire est plus petite.*

Nous pouvons alors écrire deux équations, suivant la taille moyenne des cristallites que nous désignerons pour simplifier, par « petits » et « gros » :

cas des « petits » cristallites

$$\text{(III)} \qquad -\frac{dc^+}{dt} = k \, . \, c^+ \, \frac{1}{s}$$

cas des « gros » cristallites

$$\text{(III } bis\text{)} \qquad -\frac{dc^+}{dt} = k' \, . \, c^{+2} \, \frac{1}{s}$$

où s désigne la surface moyenne de l' « aire élémentaire ».

(*) En effet, la vitesse de refroidissement, c'est-à-dire le nombre de frigories que reçoit par sec la préparation restent les mêmes d'un bout à l'autre de l'expérience.

Il reste à exprimer s en fonction des facteurs d'expérience.

Malheureusement nos connaissances actuelles sur l'apparition et la croissance des cristaux ne permettent pas de se représenter le détail des phénomènes et, encore moins, de relier quantitativement la taille moyenne des cristaux aux conditions d'expérience, dans un cas analogue à celui qui nous occupe. Force nous est donc d'imaginer un mécanisme vraisemblable de la progression de la cristallisation.

Comme nous l'avons déjà dit (§ 3 a), nous considérons que le nombre d' « aires élémentaires » dont la juxtaposition constitue l'interface totale solide-liquide est fixé de façon quasi invariable dès les premiers instants de la solidification.

L'aire de l'interface solide-liquide pouvant être considérée en première approximation comme invariable au cours de l'expérience, la surface moyenne s est également considérée comme constante pendant la durée de l'expérience. Elle ne dépendrait que du nombre de cristallites formant la croûte cristalline initiale.

Il paraît logique de supposer que ce nombre est d'autant plus grand c'est-à-dire que la surface moyenne s est d'autant plus restreinte que :

1° la vitesse de refroidissement (exprimable par 1/P) est plus grande ;

2° le nombre (soit m) d'amorces de cristallisation est plus grand.

Afin de calculer des équations finales qui soient conformes à l'expérience, il est nécessaire d'exprimer ces hypothèses qualitativement vraisemblables par la relation quantitative :

$$s = K. \frac{P^2}{m}$$

Le nombre de cristallites constituant la croûte initiale serait donc proportionnel *au carré* de la vitesse de refroidissement. Il serait particulièrement important que quelques observations indépendantes recoupent cette relation heuristique.

En introduisant cette expression de s dans les équations III et III *bis*, on obtient les expressions explicites des équations de rupture de chaînes :

cas des « petits » cristallites

$$\text{(IV)} \qquad -\frac{dc^+}{dt} = k_t \, . \, c^+ \, \frac{m}{P^2}$$

cas des « gros » cristallites

$$\text{(IV } bis\text{)} \qquad -\frac{dc^+}{dt} = k'_t \, . \, c^{+2} \, \frac{m}{P^2}$$

4 f). — *Rendement de la polymérisation.*

La suite des calculs ressortit aux développements classiques de la cinétique de polymérisation. L'hypothèse de l'état stationnaire permet de calculer l'expression de c^+ en égalant, suivant le cas, les équations I et IV ou les équations I et IV *bis* ; puis ces valeurs de c^+ sont portées dans l'équation II. Celle-ci permet de calculer la masse de polymère formé pendant la durée P de la solidification. La masse de monomère utilisée ayant toujours été la même (20 gr), on a donc la valeur du rendement R de la préparation.

cas des « petits » cristallites

$$c^+ = \frac{k_i \, c_k \, P^2}{k_t \, m}$$

$$\frac{dM}{dt} = \frac{k_i \, k_p}{k_t} \, \frac{c_k \, P}{m}$$

$$M = \frac{k_i \, k_p}{k_t} \, c_k \, \frac{P^2}{m}$$

$$\text{(V)} \qquad R \sim \frac{c_k}{m} \, . \, P^2$$

cas des « gros » cristallites

$$c^+ = \left(\frac{k_i \, c_k}{k'_t \, m}\right)^{1/2} . \, P$$

$$\frac{dM}{dt} = k_p \left(\frac{k_i \, c_k}{k'_t \, m}\right)^{1/2}$$

$$M = k_p \left(\frac{k_i \, c_k}{k'_t \, m}\right)^{1/2} . \, P$$

$$\text{(V } bis\text{)} \qquad R \sim \left(\frac{c_k}{m}\right)^{1/2} . \, P$$

4 g). — *Masse moléculaire des polyacétaldéhydes.*

La masse moléculaire (ou degré de polymérisation $\overline{DP}$) des produits obtenus peut être calculée en utilisant la relation classique :

$$\overline{DP} = \frac{dM}{dt} \Big/ \frac{dc^+}{dt}$$

qui exprime que la longueur de la chaîne de polymérisation est donnée par le rapport de la vitesse du

processus de propagation à la vitesse du processus initiateur. Il est facile de calculer les équations suivantes :

cas des « petits » cristallites

$$(VI) \qquad \overline{DP} = \frac{k_p}{k_t} \; \frac{P}{m}$$

cas des « gros » cristallites

$$(VI\ bis) \qquad \overline{DP} = \frac{2\ k_p}{\sqrt{k_i\ k'_t}} \left(\frac{1}{c_k\ m}\right)^{1/2}$$

Les quatre équations V, V *bis*, VI et VI *bis* qui mettent en évidence l'influence des trois facteurs expérimentaux P, c_k et m *sont confirmées par l'expérience.*

4 h). — *Vérifications dans le cas des « gros » cristallites.*

Les « gros » cristallites correspondent à la zone des faibles vitesses de cristallisation (P allant de 13 à 38 min.).

L'équation V *bis* veut que le rendement soit :

— proportionnel à la puissance 1/2 de la concentration en initiateur du monomère. C'est ce que nous avons constaté (§ 3 c.).

— proportionnel à la durée P de la cristallisation. C'est ce que nous avons constaté (fig. 2).

— inversement proportionnel à la racine carrée du nombre d'amorces de cristallisation. Or, nous avons qualitativement observé (§ 3 d) que le rendement diminue, comme m augmente. La vérification quantitative de la relation $R.m^{1/2}$ est par contre des plus médiocres puisque ce produit varie pour certains points de 30 à 40 % autour de la moyenne Mais nous avons dit combien il serait illusoire de rechercher à atteindre un recoupement quantitatif par cette méthode.

L'équation VI *bis* veut que la masse moléculaire soit :

— proportionnelle à la puissance — 1/2 de la concentration en initiateur du monomère. C'est ce que nous avons constaté (§ 3 c).

— indépendante de la durée de la cristallisation ; ce qu'on a vérifié (§ 3 b).

4 i). — *Vérification dans le cas des « petits » cristallites.*

Les « petits » cristallites correspondent à la zone des grandes vitesses de cristallisation (P allant de 0 à 8 min.). L'équation V veut que le rendement soit :

— proportionnel à la puissance 1 de la concentration en initiateur du monomère. C'est ce que nous avons constaté (§ 3 c).

— proportionnel au carré de la durée P de la cristallisation ; ce que l'on vérifie sur la figure 2.

L'équation VI veut que la masse moléculaire soit :

— indépendante de la concentration en initiateur du monomère. C'est ce que nous avons constaté (§ 3 c) ;

— proportionnelle à la durée P de la cristallisation. C'est ce que nous avons constaté (§ 3 b).

* * *

Il était intéressant enfin de rechercher pour quelle taille critique du cristallite, le processus de terminaison des chaînes passe, dans notre représentation, d'un régime à un autre. Un calcul élémentaire montre que cette taille correspondrait à un diamètre moyen de l'aire élémentaire de l'ordre de 0,1 à 0,2 micron. Cette valeur est raisonnable.

* * *

Cet ensemble de vérifications, qualitatives, semi-quantitatives ou quantitatives, des équations théoriques mérite d'être considéré ; il constitue un important support de l'interprétation proposée.

Nous ne nous dissimulons pas cependant que cette interprétation suscite aisément la critique, du moins dans son état actuel. Le fait expérimental le plus original du phénomène, à savoir la nécessité de cristalliser le monomère pour que la polymérisation se fasse, n'est pas exactement éclairci. Il en est de même de l'origine des radicaux libres auxquels nous attribuons l'initiation des chaînes de polymérisation. D'autre part, de larges approximations ont été faites et nous n'avons pu échapper à proposer des hypothèses « *ad hoc* » qui n'ont d'autre justification que de conduire à des formules finales qui sont conformes à l'expérience.

Etant donné l'originalité et la complexité du phénomène que nous cherchons à expliquer, étant donné de plus, que les phénomènes de naissance et de croissance des cristaux dans un corps pur qui jouent ici un rôle essentiel sont à peu près complètement inconnus actuellement, cet essai d'interprétation a toutefois l'intérêt de rassembler de façon cohérente, tout un ensemble de faits expérimentaux autour de quelques idées simples et vraisemblables. Cette interprétation suggère, et nous a déjà suggéré, de nouvelles expériences ; celles de ces expériences qui ont été faites se sont montrées en accord avec les prévisions.

Il importe maintenant de multiplier les expériences en s'efforçant de faire varier aussi largement que possible les facteurs expérimentaux.

Notons, enfin, qu'une théorie plus complète du phénomène aura à tenir compte du fait que très vraisemblablement la chaîne de polymérisation doit subir plusieurs transferts avant de s'interrompre (monoparticulairement) dans le cas des « petits » cristallites ; ceci expliquerait qu'indépendamment de la masse moléculaire, le rendement de la polymérisation est, en général, plus élevé dans la première zone de la figure 2 que dans la seconde.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. C. Bevington et R. G. W. Norrish. — *Proc. Roy. Soc London*, A**196,** 1949, p. 363.

(2) X. Duval et M. Letort. — *Bull. Soc. Chim.*, 1946, p. 580.

(3) R. N. Haward. — *J. Polymer Sc.*, **4,** 1949, p. 273.

(4) M. Letort. — *C. R.*, **202,** 1936, p. 767 ; M. W. Travers, *Trans. Far. Soc.*, **32,** 1936, p. 246.

(5) M. Letort et X. Duval. — *C. R.*, **216,** 1943, p. 58.

(6) M. Letort et X. Duval. — *C. R.*, **216,** 1943, p. 608.

(7) M. Letort, X. Duval et Y. Rollin. — *C. R.*, **224,** 1947, p. 50.

(8) M. Letort et J. Petry. — *C. R.*, **231,** 1950, p. 519.

(9) M. Letort et J. Petry. — *C. R.*, **231,** 1950, p. 545.

(10) J. Petry. — *Thèse Nancy*, février 1951 ; à paraître *Ann. Chimie*

(11) H. A. Rigby, C. J. Danby et C. N. Hinshelwood. — *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 234.

(12) G. Sutherland, A. R. Philpotts et G. H. Twigg. — *Nature*, **157,** 1946, p. 267.

(13) A. Staudinger. — *Trans. Far. Soc.*, **32,** 1936, p. 249.

(14) M. Swarc. — *Trans. Farad. Soc. Labile Molecule*, 1947, p. 46. — G. Parravano. — *J. Am. Chem. Soc.*, **72,** 1950, p. 3856.

(15) D. R. P. — 269.937.

LA SYNTHÈSE DES COMPOSÉS ALIPHATIQUES DÉFINIS A LONGUE CHAINE

par A. KIRRMANN, Mme M. FRITZ-BRINI et Mlle S. BERSCHANDY,
Institut de Chimie, Strasbourg.

La puissance et la fécondité des méthodes de synthèse dont dispose le chimiste organicien, ont permis d'atteindre une gamme imposante de composés bien définis, comportant un nombre élevé d'atomes de carbone. Cependant, l'immense majorité de ces corps appartient aux séries cycliques. En chimie aliphatique, au contraire, on ne connaît qu'un nombre assez limité de composés synthétiques définis qui soient relativement simples et possèdent une structure bien connue. Encore beaucoup d'entre eux n'ont-ils été obtenus qu'en quantité très faible, à partir de matières premières peu accessibles.

Voici les dérivés normaux, saturés, contenant au moins 40 atomes de carbone dans leur squelette :

— *hydrocarbures* à 40, 43, 50, 60, 66, 70 atomes de carbone ; seuls les deux premiers ont été étudiés par plus d'un auteur ; les autres ont été obtenus en quantité inférieure au gramme.

— *cétones symétriques* à 43, 51, 55, 61, 67 carbones ; seule la première a été abondamment étudiée.

— *acides* simples ou complexes à 40, 42, 46 carbones ; tous n'ont été signalés qu'une seule fois.

Parmi les composés à chaîne ramifiée, aucun n'a été préparé par plus d'un auteur. On a décrit des hydrocarbures saturés à 42, 44, 46, 52, 53, 56 atomes de carbone. Quelques autres dérivés du même squelette ont été signalés en même temps comme produits intermédiaires dans leur préparation. Ce sont surtout des alcools tertiaires.

Un seul composé se place nettement au-delà de cette série ; c'est un hydrocarbure saturé en C_{94} obtenu à partir de la bixine [6].

Le nombre total de composés de ce type est donc très réduit. C'est que leur synthèse se heurte à deux difficultés. L'une, c'est notre relative pauvreté en matières premières de départ. L'autre, provient de l'inertie que présentent beaucoup de réactions classiques, lorsqu'on essaie de les appliquer aux longues chaînes.

Parmi les matières premières à chaîne initiale relativement longue, les cires naturelles paraissent assez favorables avec leur 30 atomes de carbone. Malheureusement, l'extraction d'individus chimiques bien définis est en fait impraticable. Seuls les acides gras entrent vraiment en considération. La plus longue chaîne commercialement disponible correspond à l'acide stéarique, avec 18 carbones. On peut trouver l'acide lui-même, l'alcool et le bromure correspondants. Au-delà, on peut encore employer l'acide béhénique, à 22 atomes de carbone, relativement accessible, bien que non commercial.

Un deuxième type de matières premières importantes est fourni par les diacides. Le seul courant est l'acide adipique, qui ne contient que 6 carbones. L'acide sébacique, à 10 carbones est quelquefois accessible. Il faut compléter cette liste par l'acide undécylénique, se prêtant à des réactions par ses deux extrémités, et qui rend de grands services dans les synthèses. Il existe dans le commerce.

Voilà à peu près tout l'arsenal en produits aliphatiques normaux dont le chimiste peut disposer réellement sans difficultés prohibitives.

Les procédés de synthèse qui ont pu être utilisés avec fruit, au moins dans certains cas, ne sont pas trop rares. Mais très peu d'entre eux ont été appliqués systématiquement. Voici l'ensemble des procédés, classés en quatre groupes.

Réactions de synthèse simple.

Elles consistent à souder deux chaînes carbonées déjà assez longues. Des transformations fonctionnelles, avant la soudure ou après, permettent d'obtenir quelquefois une famille de composés d'un même squelette.

1) Réaction de PIRIA.

Les acides forment des cétones symétriques à nombre impair d'atomes de carbone :

$$2\ R\text{-}COOH \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}R + CO_2 + OH_2$$

La réaction se fait par chauffage avec des métaux, surtout le Fe [2, 10].

Ces cétones peuvent ensuite être réduites en hydro-carbures $R\text{-}CH_2\text{-}R$, à nombre impair de carbones. C'est la réduction de CLEMMENSEN (zinc

amalgamé et acide chlorhydrique) qui est de beaucoup la plus employée [2, 5, 10]. Rarement, on utilise la méthode de WOLFF-KISHNER, par l'hydrazine [9]. Ces mêmes cétones peuvent être encore réduites en alcools secondaires, lesquels fournissent des hydrocarbures éthyléniques.

Ces cétones forment encore la meilleure source de composés à chaîne ramifiée, grâce à la réaction de GRIGNARD qui conduit aux alcools tertiaires [2, 6, 8] : R-CO-R + R'MgBr → $R_2C(OH)$-R'

2) Synthèse de KOLBE.

Les mêmes acides conduisent par électrolyse directement à des hydrocarbures à nombre pair d'atomes de carbone [5, 6, 11] :

$$2\ \text{R-COOH} \rightarrow \text{R-R} + 2\ CO_2 + H_2$$

3) Synthèse de WURTZ.

Les éthers-sels éthyliques des acides sont réduits en alcools à même nombre d'atomes de carbone par la méthode de BOUVEAULT [2,5]. Des alcools, on passe aux halogénures, qu'on double par synthèse de WURTZ au sodium ou par une variante au magnésium due à UBBELOHDE [2] :

$$\text{R-CO-O-}C_2H_5 \rightarrow \text{R-}CH_2OH \rightarrow \text{R-}CH_2Br$$
$$2\ \text{R-}CH_2Br + 2\ \text{Na} \rightarrow 2\ \text{BrNa} + \text{R-}CH_2\text{-}CH_2\text{-R}$$

On obtient ainsi des hydrocarbures possédant deux atomes de carbone de plus que ceux de la synthèse de KOLBE. Nous avons obtenu ainsi l'hydrocarbure normal $C_{44}H_{90}$.

4) Réaction de BLAISE.

Les nitriles, provenant soit des acides par déshydratation de leurs amides, soit des halogénures ci-dessus par action des cyanures alcalins, réagissent sur les organo-magnésiens et forment des cétones qui peuvent être dissymétriques, paires ou impaires.

$$\text{R-C}\equiv\text{N} + \text{R'MgBr} \rightarrow \text{R-C(=NMgBr)-R'} \rightarrow \text{R-CO-R}.$$

Cette méthode, très riche de possibilités, n'avait pourtant été appliquée jusqu'ici qu'à des chaînes moyennes. Dans nos propres expériences, nous l'avons étendue aux chaînes plus longues, dans les exemples suivants (13) :

$$C_{18} + C_6 \rightarrow C_{24} \quad \text{et} \quad C_{17} + C_{16} \rightarrow C_{33}$$

De ces cétones, on passe, comme des précédentes, aux alcools secondaires, aux éthyléniques, aux hydrocarbures saturés et aux alcools tertiaires.

Ces mêmes cétones s'obtiennent par une variante du procédé, où les nitriles sont remplacés par les chlorures d'acides et les organométalliques du magnésium par ceux du zinc [12] ou du cadmium [9].

Synthèses bilatérales.

Quand on remplace les monoacides par des diacides, on peut envisager de fixer deux chaînes au lieu d'une sur le tronçon de base, grâce à certaines des réactions précédentes. On obtient ainsi des longueurs de chaîne nettement supérieures. Ce principe ne semble avoir été utilisé jusqu'ici que dans un seul cas. L'éther β-cétoglutarique réagit sur les iodures à longue chaîne en C_n à la façon de l'éther acétylacétique. Le produit de la soudure primaire subit ensuite une décarboxylation et l'on obtient finalement une cétone symétrique impaire en C_{2n+3} [14].

$$2\ \text{R} - \text{I} + \text{CO}(CH_2 - COOC_2H_5)_2$$
$$\rightarrow \text{R} - CH_2 - \text{CO} - CH_2 - \text{R}$$

Dans nos expériences [13], nous avons appliqué ce principe avec un plein succès, grâce à la réaction de BLAISE, par les magnésiens, et les dinitriles. On peut préparer ainsi des dicétones à structure symétrique, à nombre d'atomes de carbone pair ou impair.

$$2\ \text{R} - \text{MgBr} + \text{N} \equiv \text{C} - (CH_2)_n - \text{C} \equiv \text{N}$$
$$\rightarrow \text{R} - \text{CO} - (CH_2)_n - \text{CO} - \text{R}$$

La méthode n'est pas utilisable avec le nitrile succinique (n = 2) ; elle donne de bons rendements à partir du nitrile adipique (n = 4).

Voici les exemples que nous avons étudiés :

$$2\ C_{16} + C_8 \rightarrow C_{40}$$
$$2\ C_{18} + C_7 \rightarrow C_{43}$$
$$2\ C_{18} + C_8 \rightarrow C_{44}$$

Ces dicétones réagissent facilement sur les réactifs de GRIGNARD et fournissent des glycols bitertiaires. Ce procédé nous a permis de préparer un composé possédant 80 atomes de carbone dans son squelette :

$$(C_{18}H_{33})_2\text{C(OH)} - (CH_2)_4 - \text{C(OH)}(C_{18}H_{33})_2$$

Ce composé, parfaitement stable et bien cristallisé, est actuellement le dérivé aliphatique le plus condensé en carbone qui ait jamais été préparé par une synthèse facile à partir de matières premières accessibles.

La même méthode nous a fourni des glycols portant des noyaux benzéniques :

$$(C_6H_5)_2\text{C(OH)} - (CH_2)_4 - \text{C(OH)}(C_6H_5)_2$$

Méthodes de récurrence.

Une méthode de récurrence permet de passer d'un dérivé initial à un homologue plus élevé aux fonctions identiques. La répétition du procédé permet alors d'allonger la chaîne indéfiniment, au moins en principe. La répétition pratique dépend essentiellement des rendements de l'opération. Avec un composé de base en C_p et un réactif en C_q, on peut envisager les composés en progression arithmétique.

$$C_{p+q},\ C_{p+2q},\ \ldots\ldots\ C_{p+nq}.$$

Avec q = 1, on connaît la vieille méthode de Krafft de synthèse des acides gras naturels par les nitriles [5] :

$$R - COOH \rightarrow R - CH_2OH \rightarrow R - CH_2 - Br$$
$$\rightarrow R - CH_2 - C \equiv N \rightarrow R - CH_2 - COOH$$

Son seul intérêt réside dans le changement de parité de la chaîne.

La synthèse malonique permet d'obtenir q = 2. Elle a été largement employée [2,5]. En voici le schéma :

$$R - COOH \rightarrow R - CH_2Br$$

$$R - CH_2Br + CHNa(COOC_2H_5)_2$$
$$\rightarrow R - CH_2 - CH(COOH)_2$$
$$\rightarrow R - CH_2 - CH_2 - COOH$$

Elle est possible d'une façon bilatérale [12] :

$$Br - (CH_2)_n - Br \rightarrow HOOC - (CH_2)_{n+2} - COOH$$

Une plus grande efficacité appartient à la méthode de Robinson [4,5], avec la valeur q = 12. L'ester bromé $Br - (CH_2)_{10} - COO - C_2H_5$, provenant de l'acide undécyclénique, est d'abord fixé sur l'acétylacétate d'éthyle par son dérivé sodé. Le composé obtenu forme à son tour un dérivé sodé, sur lequel on fait réagir un chlorure d'acide à longue chaîne R — COCl :

```
          CH3 — CO         COOC2H5
                    \     /
R — CO ------------- C — (CH2)10 — COOC2H5
      /  \          /  |  \
    Cl              Na
```

L'élimination du chlorure de sodium et la soudure carbonée forment un dérivé compliqué, dont la saponification permet de couper les deux ramifications. On obtient ainsi un acide cétonique, dont la réduction aboutit à un nouvel acide saturé :

$$R - CO - CH_2 - (CH_2)_{10} - COOH$$
$$\rightarrow R - (CH_2)_{12} - COOH$$

Les rendements de ces opérations ne sont pas bons, et la répétition, théoriquement possible, n'a été réalisée qu'une seule fois [4].

Une méthode plus simple, et qui paraît plus efficace a été réalisée par Jones [12]. Elle part encore de l'acide undécylénique. On prépare le chlorure de l'acide ω-acétoxy-undécylique, et l'on fait réagir sur lui un organozincique R — ZnCl, ce qui donne :

$$R - CO - (CH_2)_{10} - O - COCH_3$$

Une réduction suivie d'hydrolyse conduit à l'alcool $R - (CH_2)_{10}OH$. Jones a ainsi préparé d'importantes quantités de l'alcool $C_{29}H_{59} - OH$.

Nous avons élaboré une nouvelle méthode de récurrence, utilisant les nitriles ω éthers-oxydes, qui forment des cétones par la méthode de Blaise :

$$RMgBr + N \equiv C - (CH_2)_n - O - R'$$
$$\rightarrow R - CO - (CH_2)_n - O - R'$$

La réduction de la fonction cétone donne l'éther saturé, d'où l'on retourne à un nouveau bromure ayant n + 1 atomes de carbone en plus :

$$R - CH_2 - (CH_2)_n - OR' \rightarrow R - (CH_2)_{n+1} - Br$$

Nous avons réalisé cette suite de réactions avec le nitrile ω-phénoxy butyrique, ce qui, par n = 3, nous donne q = 4. Ainsi, nous sommes passés de C_{18} à C_{22}. Nous essayons actuellement d'employer le même procédé avec le nitrile ω-méthoxy undécylique, ce qui ferait q = 11.

Méthodes de progression géométrique.

Si une molécule à deux fonctions terminales peut être soudée à une autre identique, il est quelquefois possible d'aboutir à un produit qu'on ramène au même type que la molécule initiale, d'après le schéma suivant :

$$2\ A - (CH_2)_n - B \rightarrow A - (CH_2)_n - (CH_2)_n - A$$
$$\rightarrow A - (CH_2)_{2n} - B$$

La répétition donnerait alors des chaînes en C_{2n}, C_{4n}, C_{8n}, etc. Le seul exemple connu de ce type et appliqué aux chaînes de l'ordre de C_{40} au moins, dérive de la synthèse de Kolbe. On effectue l'électrolyse d'un monoester de diacide :

$$2\ C_2H_5O - CO - (CH_2)_n - COOH$$
$$\rightarrow C_2H_5O - CO - (CH_2)_{2n} - CO - OC_2H_5$$

Du diester obtenu, on passe à un nouveau monoester et l'on peut recommencer. La méthode a été appliquée à un composé fortement ramifié. Karrer [6] est ainsi passé de la déhydrobixine en C_{24} à un diacide

en C_{46}, puis à un autre en C_{90}. Dans la série normale, non ramifiée, cette méthode ne semble pas avoir été appliquée à des chaînes très longues. Son principal écueil est la faiblesse de rendement dans la préparation du monoester. L'électrolyse également présente quelques difficultés.

Au total, nous constatons que le nombre de procédés de synthèse indiqués est relativement grand, mais que peu d'entre eux ont été réellement exploités. Le nombre de composés à plus de 40 atomes de carbone, qui aient été obtenus autrement qu'incidemment et en faible quantité, est extrêmement réduit.

TABLEAU

nbre de C	hydrocarb.	cétones	dicétones	alcools	glycols	acides
40	+*		○*			+*
42	⊕					+
43	+*	+*	○*			
44	○* ⊕		○*	+	○ ○*	
46	⊕					+
49				○		
50	⊕*					
51		⊕*				
52	⊕					
53	⊕					
55		⊕*				
56	⊕					
60	⊕*					
61		⊕*				
66	⊕					
67		⊕*				
70	⊕*					
80					○	
94	+					

* Astérisque : chaîne linéaire.
⊕ Préparé en quantité inférieure à 1 gr.
○ Composés préparés par nous.

BIBLIOGRAPHIE

(1) ZIEGLER. — *Ber.*, 1942, **75**, 1715.
(2) BACKER. — *Rec. P. B.*, 1940, **59**, 933.
(3) CAROTHERS. — *J.A.C.S.*, 1930, **52**, 5279.
(4) ROBINSON. — *Centr.*, 1935, I, 2161.
(5) FRANCIS. — *J. Ch. Soc.*, 1937, 999.
(6) KARRER. — *Helv.*, 1931, **14**, 1194.
(7) K.-H. MEYER. — *Helv.*, 1937, **20**, 1179.
(8) MC CORKL. — *Centr.*, 1940, I, 3511.
(9) DRAKE. — *J.A.C.S.*, 1948, **70**, 364.
(10) MAZEC. — *Rec. P.B.*, 1948, **67**, 197.
(11) ZIEGLER. — *Ann.*, **528**, 114.
(12) JONES. — *J.A.C.S.*, 1947, **69**, 2350.
(13) BRINI et BERSCHANDY. — *C. R.*, 232, 524.
(14) STENHAGEN. — *J.A.C.S.*, 1944, **66**, 845.

THE STATE OF THYMONUCLEIC ACID SOLUTIONS AND THE EFFECT OF CERTAIN REAGENTS THEREON

by J. A. V. BUTLER, B. E. CONWAY and D. W. F. JAMES
The Chester Beatty Research Institute,
The Royal Cancer Hospital, Londres.

Determinations of the sedimentation constants and diffusion coefficients of thymonucleic acid have been made by a number of workers (1) and the results are on the whole in good agreement. Nevertheless, considerable doubt remains as to the validity of the calculated molecular weights owing to the unusual behaviour of the solutions. In the ultracentrifuge thymonucleic acid solutions give abnormally sharp boundaries ; the sedimentation constant in dilute salt solutions increases rapidly with diminishing concentration and no certain basis for extrapolation to infinite dilution exists. Diffusion in salt solutions gives rise to asymmetric boundaries and the determined diffusion coefficient must be based on a mean of the behaviour of the two sides of the boundary.

In the course of experiments on the diffusion of nucleic acid we have observed that in the absence of added salts the anomalous nature of the diffusion is much accentuated. Fig. 1 shows a schlieren diagram

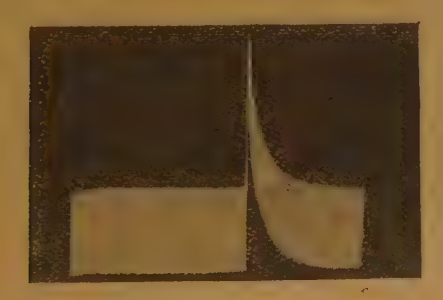


Fig. 1

of such a diffusing boundary. The forward (solvent) side of the boundary remains extremely sharp for a considerable time and the whole boundary moves forward into the solvent. The concentration variation of this type of boundary is shown in Fig. 2. It has a very sharp edge, with a region in which there is a gradual increase of concentration extending into the solution behind it. The sharp edge moves forward into the solvent and it is found that the distance

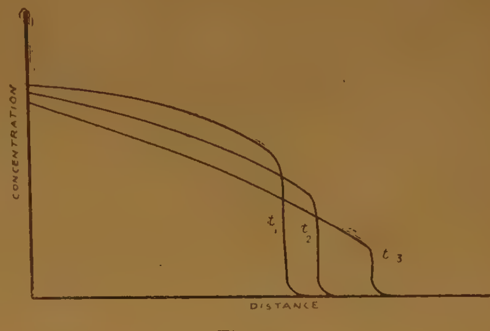


Fig. 2

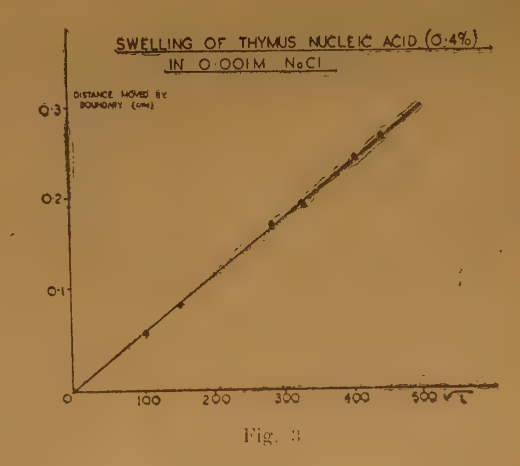


Fig. 3

moved is proportional to the square root of the time (fig. 3).

If the asymmetry of the boundary region were caused by the variations of viscosity, which varies markedly with the concentration, in this region, the behaviour would be the reverse of that observed, *i.e.* the molecules of nucleic acid would move more rapidly as they approach the solvent side of the

boundary, which would give rise to a diffuse forward edge. The sharp forward edge actually observed means that the molecules in the forward parts of the boundary are held back by those behind and cannot in fact diffuse freely into the solvent. This will be the case if the solution is a gel, *i.e.* the molecules are united together in a network. It is interesting to note that a linear relation between distance moved and the square root of the time has been observed in the swelling of nitro cellulose gels, although the circumstances are different in other respects ([2]).

With added salts the same kind of behaviour is observed but the asymmetry of the boundary is less marked and the rate of movement of the boundary into the solvent is greatly diminished by even small salt concentrations.

The abnormally sharp boundaries of thymonucleic acid solutions which occur, as is well known, in sedimentation and in electrophoresis ([3]), are also in accordance with the existence of a structural network in these solutions. These sharp boundaries have been ascribed to the self-sharpening property, in which the sedimentation rate (or mobility) increases with decrease of concentration. It is doubtful if this effect is large enough to give rise to boundaries of the sharpness observed, but the effect is easily explained if the solutions contain a structural network.

The high structural viscosity of dilute nucleic acid solutions and their streaming birefringence at very low rates of shear is also explained by the existence of such a gel network. It should be noted that structural viscosity could also be explained by the existence of *temporary* interactions between the molecules, rather than by a permanent network but this explanation would not apply to the diffusion phenomenon. It would be of interest to discover what is the limiting concentration at which the gel breaks down and wether the result is its dissociation into isolated molecules or to isolated « islands » of having within themselves a gel structure.

A theory of the state of thymonucleic acid solutions must also explain the effect of salts and other reagents on the viscosity, etc. It is well known ([4]) that salts have a very marked effect on the viscosity of dilute thymonucleic acid solutions, which has been ascribed by Jordan ([5]) to their effect in reducing the mutual repulsion of the charged groups, which permits the molecules to coil up and so have a less asymmetric shape of lower intrinsic viscosity.

Experiments with models have shown that thymonucleic acid is certainly capable of a variety of configurations, some more compact than others. The distance between the phosphate groups in the most « open » arrangement is about 7.6 A. A more compact arrangement is possible in which the phosphates are arranged in a zig-zag manner in which the closest approach of pairs of phosphate groups is about 5.5 A. This arrangement is only about half as long for a given number of nucleotide groups as the former, but as the nucleotides are tightly packed it has little elasticity. It is possible that the presence of foreign ions in the solution favours this compact packing.

The diffusion diagrams in salt solutions suggest that a gel structure still exists, but its tendency to expand is less. The great loss of viscosity caused by salts could be explained if, owing to the gel structure no great change of configuration occurs. by the greater flexibility of the gel. If the elements of the gel structure possess ionizing groups, there will be associated with them double layers, the nature of which will determine the physical properties of the gel. Under certain circumstances these double layers will tend to repel each other, which will render the gel inflexible, *i.e.* it will tend to occupy as much space as possible. When the double layer potential difference is reduced by the addition of salts, the mutual repulsion of the elements of the double layer will be less and the gel will be more flexible and its tendency to expand will also be decreased.

The effect of salts on such a structure may therefore be expected to be somewhat similar to their effect on charged colloidal particles, which has been investigated theoretically by Verwey, Overbeek and others ([6]). The effect of adding salts to such systems is to reduce the double layer potential difference and as a consequence the coalescence of the double layers of two particles may become possible. In the case of a gel-like structure the first effect of salts will be a decrease of the swelling tendency, which is in fact observed. In extreme cases this may be followed by the collapse of the gel and the precipitation of metal nucleates, which in fact, often occurs when di- and tri- valent metal salts are added.

The bonds which unite the molecules in the network are probably hydrogen bonds between the more acidic and the more basic parts of the nucleotide chains. The effects of salts are reversible in the sense that when the salt is removed by dialysis the viscosity increases to its original value. The network can, however, be broken down irreversibly by various reagents.

The so-called « mustards » — dichlorethyl sulphide and dichlorethyl methylamine-are particularly effective in this respect, and change the nucleic acid solutions into Newtonian liquids of low viscosity.

In these solutions, although somewhat polydisperse, the molecular weight as determined by sedimentation and diffusion is of the order of 10^4-10^5. It would appear that in these solutions the gel network has been completely destroyed by the reaction of the reagent with the groups which are responsible for the bonding between the nucleotide chains. It therefore seems likely that the molecular weight of the product of this reaction is more representative of the actual units in nucleic acid solutions from which the gel network is constructed, than the determinations made with unchanged nucleic acid. They suggest that the actual unit in nucleic acid solutions is a nucleotide chain containing from 40-400 separate nucleotide groups. The length of such a chain in its most extended form would be from 300-3.000 A. The reaction of these reagents with nucleic acid is extensive and it has been shown in particular that reaction with (¹) the primary phosphoryl groups ; (²) with various parts of the purine or pyrimidine groups, can occur. The molecular weights found after treatment with these allcylating agents wile thus be somewhat greater than that of the original nucleic acid chains.

ÉTUDE DE LA BIRÉFRINGENCE ÉLECTRIQUE DES ACIDES THYMONUCLÉIQUES

par H. BENOIT
Centre d'Etudes de Physique Macromoléculaire, Strasbourg.

I. — INTRODUCTION

Dans ce travail, nous avons repris, de manière systématique, l'étude de la biréfringence électrique de différentes solutions d'acide thymonucléique en utilisant une méthode décrite antérieurement ([1]). On soumet la solution étudiée à un champ électrique constant appliqué pendant un temps très court (de l'ordre de 5.10^{-3} secondes) et on observe la biréfringence en mesurant à l'aide d'une cellule photoélectrique et d'un oscilloscope le flux lumineux transmis entre deux nicols croisés. Ceci permet de mesurer la grandeur de biréfringence dans un champ électrique constant, mais permet aussi d'étudier la façon dont s'établit et disparaît la biréfringence au moment où l'on applique et où l'on supprime le champ électrique.

En particulier, l'analyse de la loi de disparition de la biréfringence permet, quand le milieu étudié est monodispersé, de mesurer la constante de diffusion de rotation des molécules dissoutes ; si le milieu est polydispersé, on peut en obtenir des renseignements qualitatifs sur les courbes de répartition des constantes de diffusion de rotation. Pratiquement, cela revient à caractériser le milieu par un petit nombre d'espèces différentes définies par leurs concentrations relatives et leurs constantes de diffusion de rotation.

II. — MÉTHODE DE MESURE

L'appareil utilisé était analogue dans son principe à celui que nous avons déjà décrit, mais en diffère par différents détails qui en rendent le maniement plus facile et améliorent la précision des mesures. Le générateur d'impulsion, au lieu d'être un dispositif mécanique, est un appareil à tubes électroniques qui permet d'envoyer aux bornes de la cuve de mesure des impulsions de tension de durée variables, soit isolées, soit répétées. Ces impulsions ont une tension de crête de l'ordre de 300 volts et la puissance instantanée disponible aux bornes de la cuve peut atteindre 500 watts.

La cuve à électrodes en acier inoxydable ne nous a pas donné entière satisfaction car, au contact de ces électrodes, les solutions étudiées s'altéraient plus ou moins rapidement. Nous l'avons remplacée par une cuve en plexiglas dans laquelle des feuilles d'or collées jouaient le rôle d'électrodes. Même après un séjour de plusieurs jours dans une cuve de ce type, les solutions d'acides thymonucléiques ne sont apparemment pas modifiées.

III. — MESURES

Nous avons étudié deux échantillons d'acide thymonucléique préparés par Signer et Schwander ([2]), ([3]) suivant deux méthodes différentes que nous appellerons S V et S VIII.

Notre étude a porté principalement sur deux points :

1°) étude de l'influence de la force ionique du solvant,

2°) étude des phénomènes liés à la concentration.

1°) *Etude de l'influence de la concentration saline.*

On sait que les solutions d'acide thymonucléique sont beaucoup plus stables dans l'eau additionnée de chlorure de sodium que dans l'eau distillée. En particulier, les effets dûs aux interactions entre particules sont beaucoup moins importants dans ce cas ce qui permet de travailler à des concentrations assez élevées ([4]). Il était donc intéressant d'étudier le comportement de la solution dans un tampon afin de mettre en évidence l'effet de la concentration ionique sur les résultats expérimentaux.

Nous aurions voulu faire les mesures dans l'eau salée, mais cela est pratiquement impossible car la conductibilité des solutions est trop grande. En effet, on constate, par exemple, que la cuve de mesure a une résistance d'une dizaine d'ohms lorsqu'elle est remplie d'une solution à 0,1 % de chlorure de sodium. Un champ électrique suffisant pour obtenir un effet mesurable conduirait dans ces conditions à des courants instantanés de plusieurs ampères que ne

peut fournir notre appareil et qui serait nuisible à la solution.

Nous avons donc utilisé comme tampon le glycocolle dont les solutions aqueuses sont peu conductrices ce qui permet de travailler sans difficultés jusqu'à des concentrations en électrolyte supérieures à 1 %.

Nous avons d'abord étudié la biréfringence en régime permanent des deux échantillons d'acide thymonucléique mentionnés plus haut, à des concentrations variant entre 1 et 5 mg par 100 cc. Cette étude a été effectuée successivement dans l'eau pure, dans un tampon à 0,5 % de glycocolle, puis dans un tampon à 1 % de glycocolle.

Nous caractériserons la biréfringence du milieu par la différence Δn entre l'indice de la solution dans le sens du champ électrique et son indice dans la direction perpendiculaire.

On trouve, dans tous les cas, que cette quantité est négative. Ce résultat, comparé à celui que fournissent les expériences de biréfringence d'écoulement [5], montre que les bâtonnets d'acide tymonucléique s'orientent dans le sens du champ électrique appliqué et non dans la direction perpendiculaire.

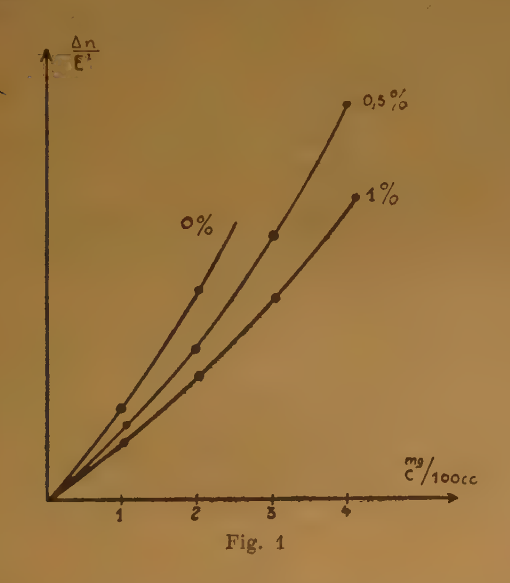


Fig. 1

Quand la solution est soumise à des champs peu intenses, la quantité Δn est proportionnelle au carré de la valeur du champ électrique appliqué et nous représenterons les résultats en portant, en fonction de la concentration, la valeur du rapport $\frac{\Delta n}{E^2}$ extrapolée à champ électrique nul.

La figure (1) représente les résultats obtenus sur une solution de S VIII pour trois tampons différents. On voit que l'adjonction de glycocolle diminue la grandeur de la biréfringence sans modifier l'allure générale des courbes. On en déduit que, si la présence du glycocolle modifie la structure de la couche double entourant les particules d'acide thymonucléique, et par là la grandeur des forces électriques agissant sur ces dernières, elle ne modifie pas l'allure des phénomènes.

Ce résultat est rendu encore plus frappant par l'étude des régimes transitoires. En effet, on constate, aux faibles concentrations, que les courbes d'établissement et de disparition de la biréfringence sont identiques que l'on soit, ou non, en présence de glycocolle. Ceci montre de façon sûre que les temps de relaxation déduits de l'étude de ces régimes transitoires sont les temps de relaxation des particules d'acide thymonucléique et ne sont pas liés à la nature de la couche double.

2°) *Etude de l'influence de la concentration.*

Nous avions déjà remarqué des anomalies dans le comportement des solutions quand les concentrations en acide thymonucléique atteignent des valeurs de l'ordre de 5 mg par 100 cc. Ces anomalies se sont reproduites en présence de glycocolle et l'étude systématique de la courbe de disparition de la biréfringence de ces solutions nous a conduit aux résultats suivants :

a) Pour des concentrations de l'ordre de 5 mg, on obtient, quelle que soit la concentration en glycocolle, une courbe de disparition de la biréfringence représentée par la courbe 1 de la figure (2). On voit que la courbe se décompose en deux parties. Au moment où l'on supprime le champ, la biréfringence commence par disparaître brusquement, puis la courbe s'infléchit rapidement et la biréfringence ne diminue plus que très lentement.

Une agitation de la cuve ne modifie en rien le phénomène qui se reproduit même après une série d'impulsions et se prolonge jusqu'à destruction complète de la solution par électrolyse.

On peut, à partir d'une telle courbe, calculer la constante de diffusion de rotation maximum des particules en solution ; on trouve ainsi une valeur de l'ordre de 0,5 à 1 $sec.^{-1}$ incompatible avec les données structurales que nous possédons sur l'acide thymonucléique.

b) Pour les concentrations de l'ordre de 3 à 4 mg par 100 cc, les phénomènes sont plus complexes. Le résultat dépend de la solution que l'on utilise. On constate par exemple qu'après quelques impulsions électriques, l'allure de la courbe est entièrement modifiée et une simple agitation de la cuve suffit parfois à changer complètement les résultats.

Sur la figure (2) sont reportés, à titre d'exemple, trois courbes obtenues sur une solution de S VIII à 3 mg par 100 cc dans un tampon à 0,5 % de glycocolle.

On voit que la disparition de la biréfringence s'effectue suivant des lois qui peuvent être entièrement différentes. Cependant, quand on suit l'évolution au cours du temps d'une solution donnée, on s'aperçoit que la disparition de la biréfringence s'effectue toujours de plus en plus vite sans que jamais l'évolution puisse se faire en sens inverse.

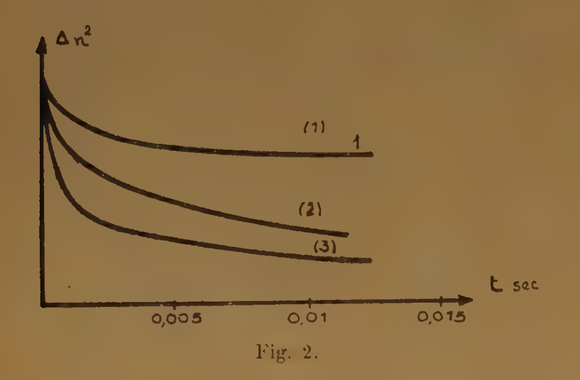


Fig. 2.

c) Enfin, avec des concentrations de l'ordre de 1 à 2 mg par 100 cc, qui sont à la limite de la sensibilité de notre appareil, on obtient des résultats parfaitement reproductibles et qui ne sont pas modifiés au cours du temps.

Tous ces phénomènes peuvent s'interpréter simplement si l'on admet qu'au-dessus d'une certaine concentration critique de l'ordre de 3 mg par 100 cc, il se forme dans les solutions d'acide thymonucléique, dans l'eau distillée ou en présence de glycocolle, des agrégats plus ou moins stables, auxquels correspondent les valeurs élevées de la constante de diffusion de rotation que nous avons trouvées.

On peut évidemment discuter sur la nature de ces agrégats et se demander si ce ne sont pas seulement des interactions intenses de type électrostatique, par exemple, qui sont responsables des phénomènes observés.

Quoi qu'il en soit, les résultats obtenus montrent les précautions qu'il faut prendre lorsqu'on veut étudier les solutions aqueuses d'acide thymonucléique et jusqu'à quelle concentration il faut descendre si l'on veut espérer pouvoir appliquer les lois relatives aux solutions infiniment diluées.

3°) *Mesure des dimensions des particules.*

Si l'on admet que les solutions contenant 1 ou 2 mg d'acide thymonucléique sont suffisamment diluées pour que l'on puisse appliquer les lois classiques du mouvement brownien, on peut calculer les constantes de diffusion de rotation des différentes espèces de molécules présentées dans la solution par une méthode déjà exposée.

Dans le tableau suivant, nous avons rassemblé les résultats obtenus après extrapolation à concentration nulle sur les deux acides thymonucléiques étudiés. Comme aux faibles concentrations, nous sommes à la limite de sensibilité de notre appareil, les courbes de disparition de la biréfringence ne sont pas connues avec une grande précision et nous n'avons pas pu les décomposer en plus de deux exponentielles, c'est-à-dire distinguer plus de deux espèces de particules.

En admettant que les biréfringences sont proportionnelles aux longueurs des particules, nous avons pu donner la concentration relative de ces deux espèces et enfin, en supposant que l'acide thymonucléique en solution peut être assimilé à un cylindre de 100 Å² de section, nous avons calculé les longueurs de ces différentes espèces.

		D	c %	1
S V	D_1 =	400 sec. $^{-1}$	35 %	3.800 Å
	D_2 =	1.150 sec. $^{-1}$	65 %	2.700 Å
S VIII	D_1 =	66 sec. $^{-1}$	42 %	6.900 Å
	D_2 =	190 sec. $^{-1}$	58 %	4.750 Å

On voit que l'acide thymonucléique S VIII est plus polymérisé que le S V ce qui correspond bien aux différences de préparation et aux résultats obtenus par d'autres méthodes.

L'accord avec les résultats obtenus par mesure de biréfringence d'écoulement n'est pas très satisfaisant, ce qui doit s'expliquer par le fait que les constantes de diffusion mesurées par biréfringence d'écoulement ne sont que des valeurs moyennes prises sur l'ensemble des particules en solution.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. Benoit. — *Annales de Phys.*, 12e série, **6**, 561 (1951).

(2) H. Schwander. — *Helv. Chim. Acta*, **32**, 8 (1950).

(3) H. Schwander. — *Helv. Chim. Acta*, **33**, 1051 (1950).

(4) H. Schwander et R. Cerf. — *Helv. Chim. Acta*, **34**, 436 (1951).

(5) A. Wissler. — *Thèse*, Berne (1940).

MESURES PAR BIRÉFRINGENCE D'ÉCOULEMENT DE SOLUTIONS DE THYMONUCLÉIATE DE SOUDE EN VARIANT LA VISCOSITÉ ET LA FORCE IONIQUE DU SOLVANT (*)

par H. SCHWANDER, Institut de Chimie, Berne
et R. CERF
Centre d'Etudes de Physique Macromoléculaire, Strasbourg.

RÉSUMÉ

En variant la viscosité du solvant, des mesures de biréfringence d'écoulement permettent de distinguer entre des particules rigides allongées et des chaînes pelotonnées (1). Dans le cas du thymonucléiate, la variation de la viscosité a été obtenue en choisissant comme solvants des mélanges : H_2O — NaCl — Glycérine à différentes concentrations en glycérine. Les résultats semblent indiquer qu'on a affaire à des bâtonnets rigides. En variant la force ionique du solvant (NaCl dans l'eau, concentrations entre 0,001 et 10 gr. par 100 gr. de solution) des mesures de biréfringence d'écoulement ont démontré l'indépendance des angles d'orientation de la teneur en sel, un résultat qui semble confirmer la rigidité des molécules de thymonucléiate de soude. Une publication détaillée a paru ailleurs (2).

(*) Première partie : parue dans *Helv. Chim. Acta*, **34**, 436-45 (1951). — Deuxième partie : à paraître dans *Helv. Chim. Acta*.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. Cerf. — *J. Chim. Phys.*, **47**, 663 (1950).
(2) H. Schwander et R. Cerf. — *Helv. Chim. Acta*, **34**, 436 (1951) et à paraître.

VISCOSITÉ INTRINSÈQUE DES SOLUTIONS DILUÉES D'ACIDE DÉSOXYRIBONUCLÉIQUE

par Jean POUYET
Centre d'Etudes de Physique Macromoléculaire, Strasbourg.

L'étude des solutions d'acide nucléique a fait, durant ces dernières années, l'objet de nombreux travaux, en particulier de mesures de viscosité. Certains auteurs avaient étudié les changements de viscosité des solutions d'acide nucléique sous l'influence de nombreux réactifs : rayonnements, produits chimiques et d'origine biologique. Ces mesures étaient relatives et toutes les précautions ordinaires : très grandes dilutions et gradient de vitesse très faible, n'étaient pas rigoureusement respectées [1]. Ces expériences, intéressantes par les résultats qualitatifs, ne permettaient pas de conclusions quantitatives quant aux modifications morphologiques subies par l'acide nucléique.

Nous nous sommes proposé, par des mesures de viscosité, de rechercher les conditions théoriques de travail (concentration et gradient) en vue d'obtenir des renseignements sur la structure et la morphologie des molécules en solutions. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre du type COUETTE permettant d'obtenir des gradients de vitesse très faibles et bien définis.

Ce viscosimètre, conçu par G. VALLET, et réalisé à l'atelier de l'Institut de Physique, fera ultérieurement l'objet d'une publication détaillée.

Les déviations angulaires du plongeur sont mesurées par la méthode des tangentes. La précision obtenue est de $\pm$ 0,005 sur les valeurs de η_r.

Toutes les solutions ont été effectuées en milieu NaCl 10 % et les mesures faites à 25° $\pm$ 0,05. Nous nous sommes volontairement limité aux concentrations inférieures à 1.10^{-4} g/cc.

Les mesures ont porté sur deux échantillons d'acide desoxyribonucléique préparés par SCHWANDER [2] et désignés respectivement par S V et S VIII. La préparation en est très légèrement différente à partir de THYMUS.

S V : Extraction de la nucléoprotéine par la méthode MIRSKY et POLLISTER et blocage de l'enzyme par le fluorure.

S VIII : Extraction par MIRSKY et POLLISTER, blocage de l'enzyme par le citrate de soude. L'élimination de la partie protéique étant réalisée suivant HAMMERSTEN et de très grands soins apportés durant l'extraction.

Les gradients utilisés étant pour

S V 0,25, 0,74, 2,2 sec — 1,

S VIII 0.25. 0.37. 2.2 sec — 1.

Nous avons obtenu pour les deux échantillons les résultats suivants :

	$c = 2,10^{-5}$ g/cc	$4,10^{-5}$ g/cc	$6,10^{-5}$ g/cc	$8,10^{-5}$ g/cc
q = 2,2 sec-1	0,085	0,165	0,254	0,332
q = 0,37 sec-1	0,111	0,23	0,351	0,477
q = 0,23 sec-1	0,114	0,228	0,346	0,48

Viscosité spécifique de S VIII

	$c = 2,10^{-5}$ g/cc	$4,10^{-5}$ g/cc	$6_1 10^{-5}$ g/cc	$8_1 10^{-5}$ g/cc
q = 2,2 sec-1	0,03	0,06	0,094	0,128
0,74 sec-1	0,032	0,062	0,092	0,125
0,25 sec-1	0,0319	0,063	0,092	0,132

Viscosité spécifique de S V

Les figures suivantes montrent les viscosités spécifiques en fonction de la concentration : la variation est linéaire et la pente de cette droite représentant la viscosité intrinsèque est donc constante, indiquant que nous sommes, dans les limites de concentrations utilisées, en dehors du domaine des interactions hydrodynamiques. L'extrapolation à concentration nulle est donc possible.

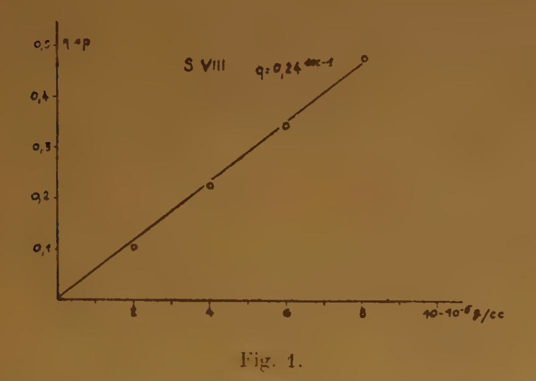


Fig. 1.

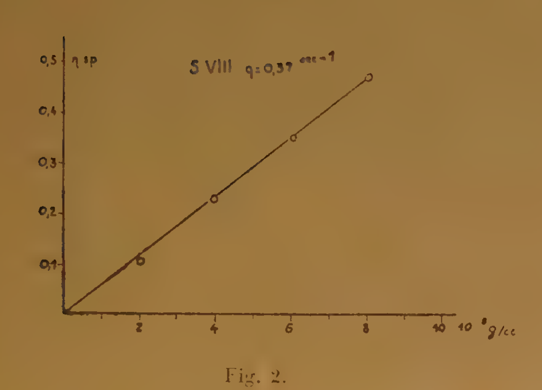


Fig. 2.

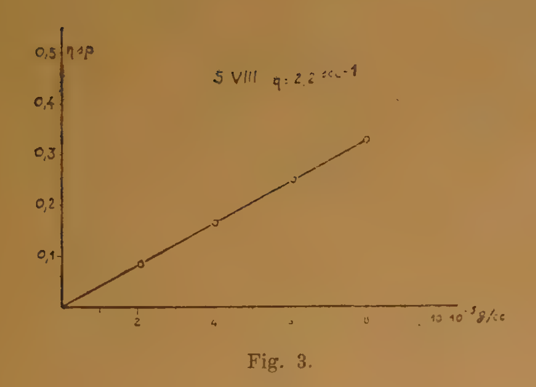


Fig. 3.

Les variations en fonction du gradient nous permettent aussi de faire une extrapolation à gradient nul. La viscosité intrinsèque, à concentration nulle et gradient nul, nous donne une relation permettant de calculer l'allongement :

$$\eta i = \frac{NV}{M} \Lambda p.$$

ηi = viscosité intrinsèque.
N = nombre d'Avogadro.
V = volume hydrodynamique.
M = masse moléculaire.
Λp = fonction de l'allongement de la molécule calculée par Simha [3] et ultérieurement par Kuhn [3].

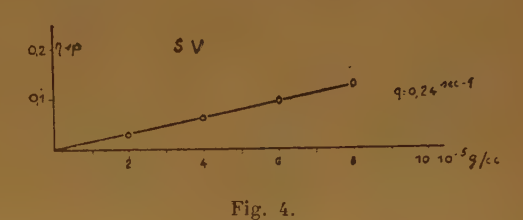


Fig. 4.

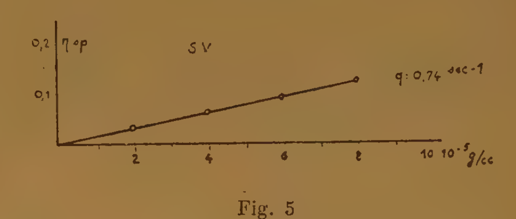


Fig. 5

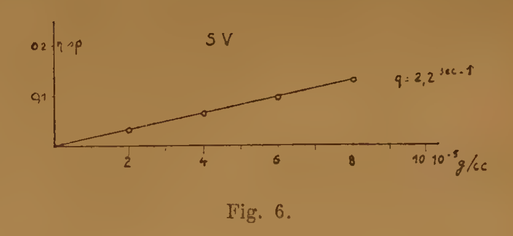


Fig. 6.

Il est évident que les résultats obtenus de cette manière ne suffisent pas pour nous renseigner sur la structure ou les dimensions.

Ne disposant actuellement d'aucun renseignement concernant la masse et le volume hydrodynamique, nous nous bornerons à utiliser le $\frac{V}{M}$, volume spécifique, en faisant évidemment les restrictions d'usage quant à cette façon d'opérer. Nous pourrons alors tirer un allongement à partir de la viscosité ;

soit p = 500 pour S VIII
p = 240 pour S V,

en admettant une largeur de 10 Å, les longueurs respectives de

5.000 Å pour S VIII

2.400 Å pour S V.

Jusqu'à présent, les mesures effectuées ne constituent que le début d'une étude plus complète que nous envisageons sur la viscosité. En poussant l'examen en fonction du gradient, nous pouvons utiliser les travaux théoriques de KUHN qui nous permettent de calculer une constante de diffusion de rotation. Pour le cas des grands allongements, on peut utiliser la formule réduite de KUHN (4).

$$\eta sp = \eta sp_{q=0} \left(1 - \frac{1}{2} . 1.09\, \alpha^2\right)$$

où $\alpha = \frac{q}{4D}$.

D = constante de diffusion de rotation.

Dans le cas du S VIII, on voit déjà apparaître, dans le domaine de gradient utilisé, une viscosité de structure.

Le S V, d'allongement moitié, ne présente pas un tel comportement : une variation de ηsp du même ordre demande un gradient 8 fois plus élevé, D étant inversement proportionnelle au cube de l'allongement.

SCHWANDER (2) a obtenu, au capillaire, des viscosités de structure. Dans ce cas, l'extrapolation à gradient nul n'est pas possible et, d'autre part, les résultats obtenus au COUETTE ne peuvent être quantitativement comparés à ceux obtenus au capillaire où nous ne pouvons définir qu'un gradient moyen.

Il ne s'agit avant tout que de résultats partiels. Nous nous proposons de les compléter en examinant à fond d'une part la question de la viscosité de structure, d'autre part en opérant plus rigoureusement, dans l'analyse des résultats de viscosité, à l'aide des résultats obtenus par d'autres méthodes utilisées dans des conditions comparables, surtout dans le domaine de concentrations qui, croyons-nous, ne doivent pas dépasser 1.10^{-4} g/cc.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. HOLLAENDER, J. P. GREENSTEIN et W. V. JEURETTE, — *J. Nat. Cancer Inst.*, **2**, 23 (1941).
J. A. V. BUTLER, L. A. GILBERT and K. A. SMITH. — *Nature*, **165**, 714 (1950).
J. A. V. BUTLER and K. A. SMITH. — *Nature*, **165**, 847 (1590).
A. WISSLER. — *Thèse Berne*, 4 décembre 1940.

(2) R. SIGNER et H. SCHWANDER. — *Helv. Chim. Acta*, **32**, 853 (1949).
H. SCHWANDER et H. SIGNER. — *Helv. Chim. Acta*, **33**, 1521 (1950).
A. E. MIRSKY and A. W. POLLISTER. — *J. Gen. Physiol.*, **30**, 117 (1946).

(3) R. SIMHA. — *J. Phys. Chem.*, **44**, 25 (1940).
W. KUHN. — *Helv. Chim. Acta*, **28**, 97 (1945).

(4) W. KUHN et H. HUHN. — *Helv. Chim. Acta*, **28**, 97 (1945).

ÉTUDE PAR LA DIFFUSION DES RAYONS X DES MODIFICATIONS SUBIES PAR CERTAINES PROTÉINES

par MM. D.-G. DERVICHIAN, G. FOURNET et A. GUINIER,
Institut Pasteur Paris.
à paraître dans les Biochimica et Biophysica Acta

RÉSUMÉ

Dans des publications antérieures avaient été présentés des résultats obtenus par la méthode de la diffusion des rayons X dans l'étude de la taille des molécules de protéines en solution aqueuse. Dans le présent travail ont été suivies d'une part, les modifications de la taille des particules de protéine sous l'action de l'urée, et d'autre part l'influence des ions métalliques sur l'association de ces molécules.

1. — *Modifications dues à l'urée.* — L'action sur l'hémoglobine, l'hémocyanine et la sérum albumine a été étudiée en présence de quantités différentes d'urée et en faisant varier la durée de contact entre la protéine et l'urée. Le temps nécessaire à la dissociation dépend, non seulement de la concentration en urée, mais aussi des quantités relatives d'urée et de protéines présentes dans la solution. Du point de vue de l'action de l'urée, la sérum albumine est moins stable que l'hémoglobine et l'hémocyanine.

2. — *Modifications dues au cuivre.* — L'addition d'hydroxyde de cuivre à une solution de sérum albumine fait apparaître, à côté des particules ordinaires de la sérum albumine, des particules plus grosses qui proviendraient de l'association des particules élémentaires en groupe de quatre.

DIFFUSION DE LA LUMIÈRE PAR LES SOLUTIONS DE PROTÉINES (1)

par J. TONNELAT
Laboratoire de Biologie Physico-Chimique
Faculté des Sciences, Paris

RÉSUMÉ

Le but de cette communication est d'attirer l'attention sur la validité des théories et les possibilités d'application des formules proposées pour la détermination de la forme, des dimensions et du poids moléculaire des protéines par l'étude de la lumière diffusée.

Il existe deux groupes de théories liant ces grandeurs à l'intensité I et au facteur de dépolarisation ρ. Le premier, relatif à une particule unique, comprend : *a)* la théorie de Rayleigh et celle de Gans applicable à une petite particule (inférieure à $\frac{\lambda}{20}$), qui permettent de déterminer la masse moléculaire et sous certaines réserves, l'excentricité ; Putzeys en a fait une application aux protéines ; *b)* pour une particule d'indice peu différent de celui du milieu, les théories de Rayleigh, Rocard, Debye qui permettent de calculer les dimensions de la particule dans le cas d'une sphère, d'un bâtonnet ou d'une pelote ; *c)* la théorie de Mie, applicable aux particules sphériques, de rayon et d'indice quelconque. Le deuxième groupe de théories fait intervenir les fluctuations en concentration ; on peut en déduire le poids moléculaire des molécules en solution. En principe, cette théorie ne s'applique qu'aux molécules assez petites pour être contenues en grand nombre dans une tranche de quelques Angstrôms d'épaisseur ; en fait, elle a été appliquée, avec succès, à des molécules de protéines et à des polymères.

Le principal intérêt de toutes ces méthodes réside moins dans la mesure de la valeur absolue que dans l'étude des valeurs relatives. On peut ainsi par exemple suivre la formation de complexes ou le changement de comportement des protéines en solution, en fonction du pH et de la concentration saline.

(1) A paraître dans un autre numéro du *Journal de Chimie-Physique*.

PRESSIONS SUPERFICIELLES DE CERTAINES COUCHES PROTÉIQUES

I, — GÉNÉRALITÉS

par J. GUASTALLA
Laboratoire de Chimie-Physique,
Faculté des Sciences, Paris.

A) *Etalement des couches protéiques.*

Les couches superficielles protéiques sont soit des couches d'adsorption, soit des couches obtenues par étalement. Il ne sera question ici que des couches d'étalement.

L'étalement des protéines en couches superficielles a été réalisé il y a une cinquantaine d'années par Henri DEVAUX [8]. Même des protéines très hydrosolubles comme les albumines donnent sur l'eau ou les solutions aqueuses des films très stables, soit parce que la protéine se transforme en surface en variété insoluble, soit tout simplement parce que, lorsque la molécule protéique est fixée à la surface de l'eau, sa probabilité de désorption est extrêmement faible.

Parfois l'étalement peut se faire spontanément à partir d'une parcelle solide [19] [15] ; plus souvent à partir d'une solution aqueuse dont on dépose de minuscules gouttelettes à la surface de l'eau [11]. DERVICHIAN [9] a augmenté la généralité de cette méthode, en ajoutant à la solution protéique à étaler une trace d'alcool amylique, qui rend la solution fortement tensioactive. Moyennant certaines précautions [20], on obtient dans un grand nombre de cas des étalements quantitatifs de couches d'une molécule d'épaisseur, dont les propriétés sont stables dans le temps et correctement reproductibles. D'où possibilité, en étalant des solutions titrées, d'avoir des couches monomoléculaires protéiques de masse connue.

B) *Appareillage.*

La mesure des pression à deux dimensions ou *pressions superficielles* peut se faire à l'aide de deux sortes d'appareils : soit des *tensiomètres* (généralement à lame plongeante, méthode de WILHELMY), soit des *manomètres* de type LANGMUIR, où la surface liquide est séparée en deux compartiments par une barrière mobile : après nettoyage superficiel des deux compartiments, on étale le film à la surface de l'un des compartiments, et la pression superficielle du film tend à déplacer la barrière.

J'ai réalisé deux modèles de manomètres superficiels. Tous deux sont des appareils à lecture directe.

Le manomètre à suspension pendulaire [14] [16] (fig. 1) comporte un cadre de mica paraffiné qui

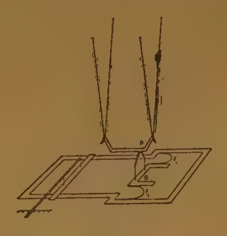


Fig. 1

flotte sur l'eau d'une cuve, et une barrière mobile rectangulaire de mica paraffiné. L'étanchéité de la séparation des deux compartiments est assurée par des boucles de fil de soie enduit de vaseline, qui prennent la forme d'U sous l'effet de la pression.

Un film étant étalé dans le compartiment convenable, la force qui vient équilibrer la poussée du film sur la barrière est fournie par une pièce pendulaire dont les déplacements mesurent la pression : on les observe, grossis dix fois par un système optique, sur une échelle verticale. Un « piston » permet de comprimer le film.

Au maximum de sensibilité, un déplacement du spot de 1 mm représente 2/100 de dyne/cm. On peut diminuer la sensibilité en alourdissant la pièce pendulaire.

Dans l'autre appareil, le micromanomètre à fil tendu [13] [16] (fig. 2), la barrière est remplacée par un long fil de soie enduit de vaseline, tendu à la surface de l'eau, avec une force connue, depuis un des bords du cadre jusqu'au voisinage du bord opposé. Une petite boucle de soie complète la jonction au deuxième bord du cadre. Le fil tendu, rectiligne si les deux compartiments sont nettoyés, s'incurve en arc de cercle sous l'effet de la pression d'un film étalé dans l'un des compartiments. La partie médiane du fil, directement éclairée à travers

la cuve de verre, est projetée sur une échelle où nos déplacements à partir de la position initiale, c'est-à-dire la flèche de l'arc, apparaît grossi dix fois.

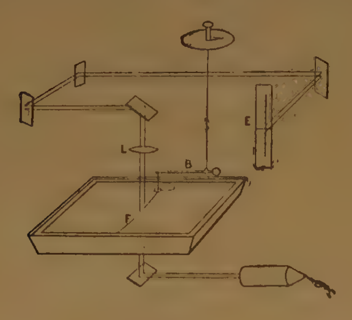


Fig. 2

Cet appareil est très sensible. Avec le réglage courant, une déviation de 1 mm du spot sur l'échelle correspond à une pression superficielle de 1/1.000 de dyne/cm.

Avec le micromanomètre, il faut s'abstenir de comprimer les films étalés. On opère par points, ou à l'aide d'un dispositif spécial d'injection à deux dimensions du film dans le compartiment d'expérience : la seringue superficielle ([16]).

C) *Films protéiques. Caractéristiques générales des résultats* ([17]) ([18]).

Si l'on porte les pressions (en dynes/cm) en fonction des concentrations superficielles (en mg/m²), les courbes obtenues montrent souvent des changements d'allure assez nets.

Dans beaucoup de cas (par exemple ovalbumine sur supports légèrement acides), on peut, sur la courbe pressions-concentrations, distinguer trois arcs (fig. 3) :

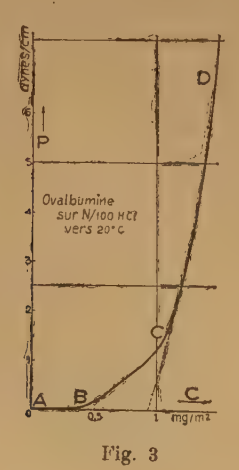


Fig. 3

1° A B, sans changement d'allure depuis les dilutions infinies, représente un état gazeux. Comme on le verra, son étude peut servir à déterminer la masse moléculaire du corps étalé.

2° B C, tronçon intermédiaire, quelquefois à peu près rectiligne ; est remarquable par ses changements d'inclinaison avec le pH du support, et présente, semble-t-il, un minimum d'inclinaison au point isoélectrique.

3° C D, courbe des hautes pressions, plus ou moins raide ; on constate souvent la gélification du film lorsqu'on s'élève sur la courbe des hautes pressions. On observe parfois des décalages assez discontinus de la position de cette courbe avec les changements de pH du support.

On admet quelquefois que, vers le bas de la courbe des hautes pressions, les molécules protéiques superficielles sont à peu près aussi serrées les unes contre les autres qu'elles le seraient dans une parcelle solide ou cristalline.

Pour certaines protéines, comme la gélatine ([25]) ou la gliadine, le tronçon intermédiaire n'est pas net : l'arc qui représente l'état gazeux se raccorde par un large arrondi à la courbe des hautes pressions.

D) *Etude du film gazeux* ([15]) ([17]).

Les pressions correspondant à l'état gazeux sont très faibles : elles ne dépassent guère en général 1/10 de dyne/cm ; quelquefois même, elles n'atteignent pas 1/100 de dyne/cm. Le micromanomètre, monté chaque fois qu'on le peut avec une seringue superficielle, permet néanmoins une étude assez précise de cet état.

En première approximation, on peut dire que la loi des pressions du film gazeux, à la limite des dilutions superficielles, est $p\,S = R\,T$ pour une molécule-gramme. Cette loi se vérifie très bien, aux dilutions extrêmes, avec les films de corps parfaitement connus comme certains acides gras à longue chaîne.

Pour les protéines, on constate en général que la courbe pressions-concentrations dans le domaine gazeux, qui serait une droite passant par l'origine si le gaz superficiel était parfait, est en fait légèrement concave vers le haut (fig. 4). L'introduction de la cosurface b rend bien compte des faits. On écrit :

$$p\,(S_{mol} - b_{mol}) = R\,T \text{ (pour une mole) ;}$$

$$p\,(S - b) = R\,T/M$$ (pour 1 g, M étant la masse moléculaire).

Ou encore : $p\,(1/C - b) = RT/M$, C étant la concentration superficielle en g/cm².

On en tire $p(1 - bC) = \frac{RT}{M} \cdot C$,

ou
$$\boxed{1 - bC = \frac{RT}{M} \frac{C}{p}}$$

Ainsi, dans l'hypothèse d'une cosurface, le rapport C/p est une fonction linéaire de C ; c'est en effet ce que l'expérience confirme (fig. 5). Si à partir des résultats expérimentaux on porte les rapports C/p en fonction de C, on trouve une droite inclinée. L'extrapolation de cette droite à l'axe des ordonnées, fournit la valeur limite de C/p aux dilutions extrêmes, valeur que l'on utilise pour calculer la masse moléculaire M, égale à RT. lim. de C/p.

Remarquons que si l'on extrapole cette droite de l'autre côté jusqu'à sa rencontre avec l'axe des abscisses on a à l'intersection $C/p = 0$, $bC = 1, C = 1/b$. La concentration ainsi obtenue est l'inverse de la cosurface exprimée en cm²/g. (En fait, on évalue pratiquement les concentrations en mg/m², les surfaces en m²/mg).

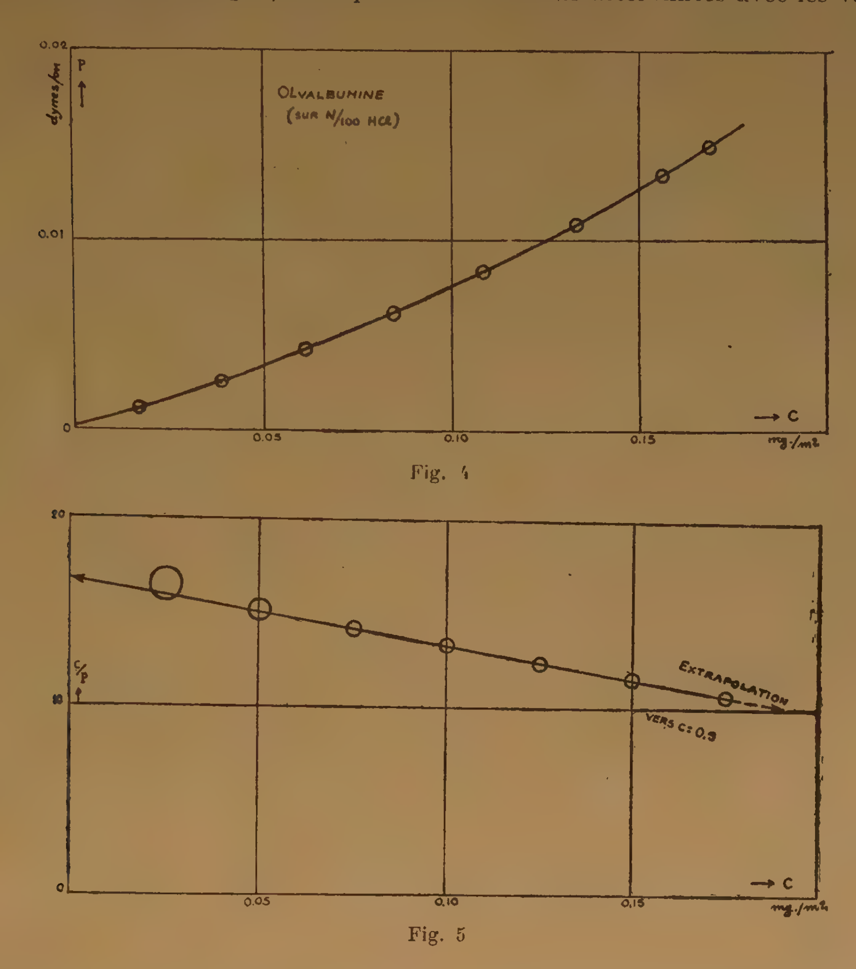


Fig. 4

Fig. 5

J'ai obtenu en 1939 pour l'ovalbumine et la gliadine, au micromanomètre, des valeurs de masses moléculaires qui paraissaient correctes [15] [17]. Depuis, Pouradier [25] à l'aide d'un tensiomètre Dognon-Abribat à lame plongeante, qu'il avait transformé pour en augmenter la sensibilité, a pu étudier par la technique superficielle un certain nombre d'échantillons de gélatine et comparer les masses moléculaires ainsi déterminées avec les valeurs déterminées par osmométrie. Les écarts entre les résultats donnés par les deux méthodes ne dépassaient pas, en général, 5 ou 6 %.

Bull [3] [5], à l'aide de techniques superficielles moins précises, et en extrapolant après introduction d'une cosurface, a trouvé pour un certain nombre de protéines des masses moléculaires en accord avec les résultats donnés par d'autres méthodes ; peut-être le succès de ses mesures s'explique-t-il par le fait que, dans les conditions de ses expériences, le domaine des films protéiques gazeux étudiés était particulièrement étendu.

PRESSIONS SUPERFICIELLES DE CERTAINES COUCHES PROTÉIQUES

II. — ÉTUDE DES FILMS D'OXYHÉMOGLOBINE

par Mlle Nicole BENHAMOU

Laboratoire de Chimie-Physique,
Faculté des Sciences, Paris.

On a utilisé l'oxyhémoglobine humaine, dont les solutions mères récemment préparées étaient dosées par spectrophotométrie (*). Les solutions diluées destinées à l'étalement étaient préparées au dernier moment et tamponnées à pH 7,4 (tampons phosphates N/45) ([22]).

A) Films étalés sur supports neutres.

Sur l'eau distillée ou sur des tampons dilués à des pH voisins de 7, la partie inférieure de la courbe des hautes pressions correspond à des concentrations superficielles de l'ordre de 2 mg/m² (ou à des surfaces de 0,5 m²/mg). Le film gazeux est assez difficile à étudier, en raison de la faiblesse des pressions mises en jeu (moins de 1/100 dyne/cm.). Néanmoins, les déterminations de masses moléculaires conduisent toujours à des résultats compris entre 70.000 et 80.000. La masse moléculaire couramment admise est de 69.000 ([1]) ([6]) ([26]) ([27]) ; il semble donc bien établi que la molécule superficielle reste entière (les écarts ne dépassent pas les erreurs expérimentales possibles) (fig. 1, A).

A. Films d'oxyhémoglobine étalés sur tampons phosphatés p_H = 7-713.
B. Films d'oxyhémoglobine étalés sur tampons phosphatés p_H = 7-713 additionnés de NaCl. 30 g/l.

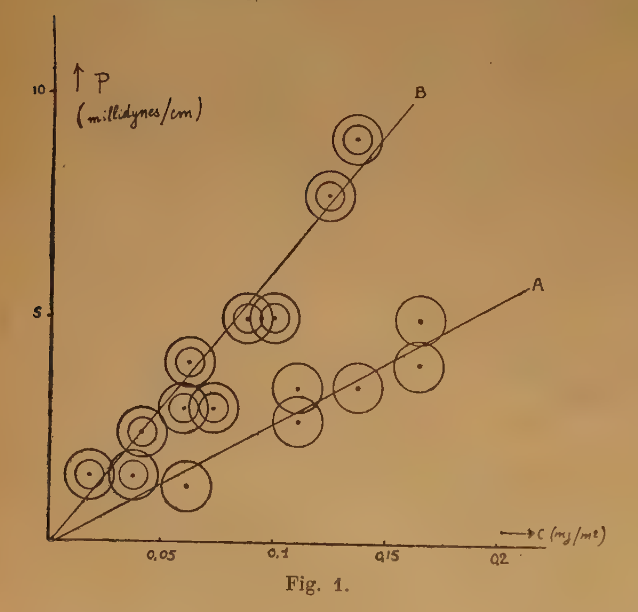


Fig. 1.

Après les observations de Dognon et Gougerot ([7]) sur le fait que l'oxyhémoglobine pure en solution aqueuse ne mousse pas, mais qu'elle mousse en solution salée, j'ai tenté de voir (avec Mme Michel) à quoi correspondait ce phénomène ([22]). Sur l'eau salée à 30 g/l, on obtient des masses moléculaires moitié (de l'ordre de 35.000) (fig. 1, B), et des encombrements presque doubles au bas de la courbe des hautes pressions (de l'ordre de 0,8 m²/mg) ; alors que l'oxyhémoglobine en *solution salée fraîche*, étalée sur *l'eau pure*, donne des molécules entières et des encombrements de 0,5 m²/mg.

B) Influence du pH du support.

Voici les résultats généraux d'une étude systématique faite en étalant des solutions neutres d'oxyhémoglobine sur des supports de différents pH : entre 7,3 et 1. Les supports étaient soit des tampons (phosphates, phtalates) soit des solutions d'HCl. Les résultats sont très voisins dans les deux cas, à part des anomalies d'encombrement superficiel que l'on observe seulement sur les solutions chlorhydriques : sur HCl, l'encombrement est anormalement faible vers pH 3 — 4 ; l'étalement paraît néanmoins correct et les masses moléculaires trouvées sont en accord avec les valeurs obtenues sur des tampons de même pH.

(*) Je remercie vivement Monsieur le Professeur Wurmser et ses collaborateurs qui ont fourni et dosé l'hémoglobine utilisée ici.

a) *Etude du film gazeux.*

La masse moléculaire (fig. 2) reste de l'ordre de 70.000 de pH 7,3 à 5,7. Elle diminue entre 5,7 et 5 (zone de transition), et l'on constate entre 5 et 4

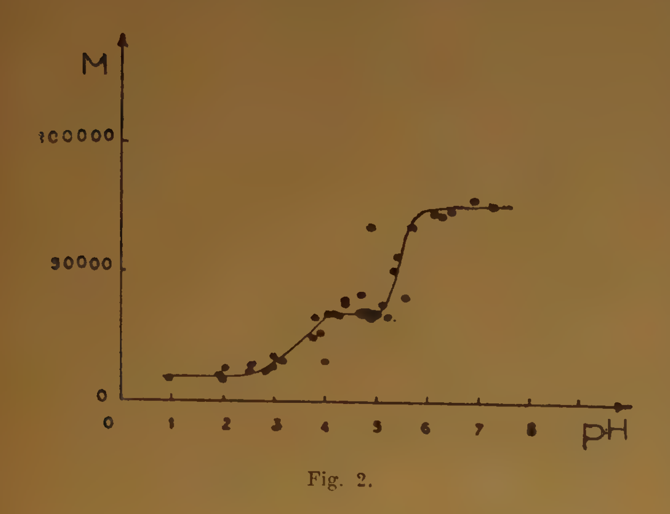


Fig. 2.

un palier correspondant à une masse moléculaire de 35.000. Pour de plus fortes acidités, la masse moléculaire diminue sans que l'on ait pu déceler avec certitude un nouveau palier vers 17.000. A pH 2 ou 1, la masse moléculaire tombe aux environs de 8 à 10.000.

Il s'agit là d'une masse moléculaire moyenne numérique, comme en osmométrie.

Notons que, d'après SVEDBERG et ses collaborateurs [28], la stabilité de la carboxyhémoglobine et de la méthémoglobine en solution est également limitée dans le domaine acide à des pH voisins de 6.

b) *Etude du film condensé.*

Pour avoir une idée des décalages de la courbe des hautes pressions, on détermine, un peu arbitrairement, l'aire du film sous 5 dynes/cm, c'est-à-dire assez bas sur la courbe des hautes pressions. On obtient environ :

0,47 m²/mg quand la molécule est entière (7,3 à 6).

0,9 m²/mg dans le domaine où la molécule a une masses moléculaire de 35.000.

Pour les pH inférieurs à 4, l'encombrement sous 5 dynes recommence à augmenter, mais sur les supports très acides les points correspondant à 5 dynes/cm ne se trouvent peut-être pas encore sur la courbe des hautes pressions.

En fin de compte :

1°) l' « épaisseur moyenne » du film condensé, *dans les conditions ou la molécule est entière,* serait de l'ordre de :

$$\frac{2,1}{1,3} \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-4} \text{ cm, soit 16 Å environ ;}$$

2°) L'ordre de grandeur de l'aire occupée par une molécule superficielle entière serait :

$$\frac{1.000 \cdot 70.000 \cdot 10.000 \text{ cm}^2}{2,1 \cdot 6 \cdot 10^{23}} = 5.600 \text{ Å}^2 \text{ environ.}$$

Lors de la première scission, l'épaisseur du film condensé diminue de moitié et son encombrement double, en même temps que la masse moléculaire devient deux fois plus petite. Ainsi, s'il s'agit d'une scission en deux fragments égaux, l'aire de base de la nouvelle molécule superficielle reste à peu près identique à l'aire de base de la molécule superficielle entière ; ce qui suggère que la scission serait analogue au dédoublement de « dames » (deux jetons superposés) dont les moitiés seraient éparpillées sur un plan.

C) VARIATION DES COSURFACES.

Quelle que soit l'exacte interprétation que l'on puisse donner à la cosurface, elle est sans doute liée à l'encombrement réel de la molécule du film gazeux, molécule libre qui dans certaines conditions de pH tend à se dilater par suite de la répulsion des groupes polaires, mais dont la dilatation est limitée par des liaisons intérieures.

Comme on l'a vu tout à l'heure, on a une idée de la cosurface par la concavité de la courbe p — C de l'état gazeux, et avec plus de précision par l'extrapolation de la droite $\frac{C}{p}$ fonction de C sur l'axe des concentrations.

Or ici la cosurface, petite au point isoélectrique, croît quand l'acidité augmente jusqu'à pH 6, comme si la molécule se distendait avant de se rompre ; la cosurface est à nouveau petite immédiatement après la première scission (ce qui suggère que la nouvelle molécule formée pourrait être au voisinage de son point isoélectrique), puis elle augmente de nouveau, et à part une contraction assez incertaine observée vers pH 3,8 — 4 (qui serait liée à la deuxième scission), elle reste grande jusqu'aux pH très acides et à peu près constante $\left(\frac{1}{b} = 0,13\right).$

Les mesures sur les films gazeux d'hémoglobine sont délicates, et en particulier il faut signaler avec

quelques réserves les variations de la cosurface, qui demanderont à être encore contrôlées.

D) Molécules protéique superficielle.

Il est classique, chez les spécialistes des couches superficielles, d'admettre que les molécules d'un film sont, en tel ou tel point particulier de la courbe des hautes pressions, aussi serrées qu'elles le sont dans la matière tridimensionnelle liquide ou solide. Cette manière de voir conduit parfois à des erreurs grossières (les molécules du film d'acide oléique par exemple, au bas de la courbe des hautes pressions, sont beaucoup moins serrées que dans le cristal).

L'encombrement de la molécule superficielle protéique dans le film condensé peut fournir, dans ses variations, comme on l'a vu, des renseignements *qualitatifs* intéressants, sans toutefois que l'aire de la molécule superficielle puisse être rapprochée avec certitude de l'aire de la molécule en solution ou dans le cristal ; d'autant que, en ce qui concerne plus particulièrement les protéines, la molécule se déforme peut-être en s'étalant en surface.

Ceci posé, on remarquera que l' « épaisseur » de la molécule d'oxyhémoglobine (M = 70.000) calculée dans le film condensé (16 Å) est sensiblement égale à la moitié de la hauteur de la molécule décrite par Perutz (2) (34 Å) et que l'aire de base (5.600 Å²) est sensiblement égale au double de l'aire occupée par la molécule de Perutz dans un plan (2.800 Å²). Il ne s'agit peut-être là que d'une coïncidence, à vrai dire assez frappante. Si ce n'était pas une coïncidence, il faudrait admettre un clivage de la molécule à l'étalement, ce qui paraît difficilement compatible avec les masses moléculaires superficielles qui (dans le domaine de stabilité) correspondent à des *molécules entières* ; ou encore, il faudrait faire l'hypothèse que la molécule en solution ou dans le cristal ait une hauteur de 16-17 Å et une aire de 5.600 Å², ce qui demanderait une interprétation différente des clichés de Perutz.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. S. Adair. — *Proc. Roy. Soc. A*, **108** (1925), 627.

(2) J. Boyes Watson, E. Davidson et M. F. Perutz. — *Proc. Roy. Soc.* A, **191** (1947), 83.

(3) H. B. Bull. — *J. Am. Chem. Soc.*, **67** (1945), 4.

(4) H. B. Bull. — *Ad. Prot. Chem.*, **3** (1947), 95.

(5) H. B. Bull. — *J. Biol. Chem.*, **185** (1950), 27.

(6) N. F. Burk et D. M. Greenberg. — *J. Biol. Chem.*, **87** (1930), 197.

(7) A. Dognon et L. Gougerot. — *C. R. Soc. Biol.*, **142** (1948), 1490.

(8) H. Devaux. — *Proc. Verb. Sté. Sci. Phys. Nat.*, Bordeaux (1903), novembre.

(9) D. G. Dervichian. — *J. Chim. Phys.*, **37** (1940), 110.

(10) D. G. Dervichian, G. Fournet, A. Guinier. — *Bull. Soc. Chim. Bio.*, 31, (1949), 101.

(11) E. Gorter et Grendel. — *Trans. Far. Soc.*, **22**, (1926), 477.

(12) L. Gougerot. — *Thèse* (1948).

(13) J. Guastalla. — *C. R. Ac. Sc.*, **206** (1938), 993.

(14) J. Guastalla. — *C. R. Ac. Sc.*, **208** (1939), 973.

(15) J. Guastalla. — *C. R. Ac. Sc.*, **208** (1939), 1078.

(16) J. Guastalla. — *Cahiers de Phys.*, **10** (1942), 30.

(17) J. Guastalla. — *Cahiers de Phys.*, **13** (1943), 5.

(18) J. Guastalla. — *Thèse*, Montpellier (1945). *Mémor. Serv. Chim. de l'Etat* (1948).

(19) A. N. Hugues et E. M. Rideal. — *Proc. Roy. Soc.*, A **137** (1932), 62.

(20) J. H. P. Jonxis. — *Biochem. J.*, **33**, (1939), 1743.

(21) M. Joly. — *C. R. Ac. Sc.*, **208** (1939), 975.

(22) J. Michel et N. Benhamou. — *C. R. Ac. Sc.*, **228** (1949), 1577.

(23) J. H. Northrop et M. L. Anson. — *J. Gen. Physiol.*, **12** (1929), 543.

(24) G. T. H. Philippi. — *Thèse*, Amsterdam (1936).

(25) J. Pouradier. — *Thèse*, Paris, 1948.

(26) J. Roche et M. J. Chouaiech. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **22**, 1940, 263.

(27) Th. Svedberg et R. M. Farhaens. — *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 1926, 430.

(28) Th. Svedberg. — *Trans. Far. Soc.*, **26**, 1930, 740.

DIFFUSION DE TRANSLATION DES ALBUMINES EN SOLUTION

par Mlle M. CHAMPAGNE
Centre d'Etudes de Physique Macromoléculaire, Strasbourg.

Nous avons essayé en utilisant la méthode interférométrique de SCHEIBLING [1], d'une part de préciser le coefficient de diffusion de translation Δ, de la molécule d'albumine en solution ; d'autre part, de faire l'étude de la polydispersité de nos solutions [2] [3].

La méthode a été appliquée à l'étude de la molécule d'ovalbumine, de sérumalbumine et à la dénaturation thermique de ces deux protéines.

I. — APPLICATION A L'OVALBUMINE CRISTALLISÉE

A) TECHNIQUE.

L'ovalbumine a été préparée suivant la méthode de SÖRENSEN-HÖYRUP [4] et recristallisée plusieurs fois. Cette ovalbumine a été ensuite dialysée pendant plusieurs jours contre de l'eau distillée pour éliminer le sulfate d'ammonium, puis de 24 à 48 heures, avec agitation, contre le tampon qui servira de solvant dans la mesure de diffusion.

Pour éviter les effets de charge, toutes les mesures de diffusion sont effectuées en solution tampon de force ionique 0,2.

La température est maintenue rigoureusement constante pendant toute la mesure, la pièce entière étant thermostatée.

Pour atténuer certaines anomalies qui se produisent dans les tout premiers temps de la diffusion, nous avons été amené à faire diffuser une solution de concentration *a* dans une solution de concentration *b* très diluée, et non dans la solution tampon de concentration nulle en protéine. Les concentrations *a* sont comprises entre 1,2 et 0,3 %. Dans cet intervalle l'effet de concentration est négligeable et Δ est pratiquement constant. Il y aura lieu d'essayer de préciser Δ, à des concentrations plus faibles.

TABLEAU I

(Le chiffre en indice indique le nombre de recristallisations.)

Préparat.	Date d'obtent. des cristaux	Date de mise en sol.	Date de diffusion	concentration a %	concentration b %	pH	Tre	Espèce Prin. $\Delta_1\ 10^7$	Espèce Prin. Conc. C_1 %	Espèce second. $\Delta_2\ 10^7$	Espèce second. C_2 %	$\Delta_1^* . 10^7$
I_2	10.7.50	10.7.50	25.7.50	1,2 %	0,33	4,62	25°	8,24	96	env. 2,0	4	7,37
—	«	«	24.10.50	1,1 %	0,2	4,56	20°	7,06	—	—	—	7,23
	«	«	31.10.50	0,3	0 %	4,59	20°	7,01	96,5	2,3	3,5	7,18
I_3	24.7.50	24.7.50	12.10.50	1,1	0,2	4,62	20°	7,17	93	—	—	7,34
	«	«	29.1.51	0,88	0	4,57	20°	7,13	96	—	—	7,30
	«	6.10.50	22.1.51	1,12	0	4,57	20°	7,13	96	env. 2,2	4	7,30
	«	«	17.10.50	0,51	0	4,6	20°	7,24	—	—	—	7,41
	«	«	19.10.50	0,85	0	4,6	20°	7,05	—	—	—	7,22
	«	«	21.10.50	1,04	0	4,6	20°	7,16	96	—	—	7,33
II_4	29.11.49	14.6.50	7.7.50	1,12	0,23	4,6	25°	8,34	95	env. 2,0	5	7,46
	«	«	10.7.50	0,7	0	4,6	25°	8,32	96	« 2,0	4	7,44
III_3	31.3.49	28.3.50	3.4.50	1,12	0,18	4,58	20°	7,8	85	3,2	15	8,01

$\Delta_1^* = \Delta_1$ corrigé par rapport à l'eau pure à 20°.

Pour comparer entre elles, les valeurs de Δ, on les exprimera par rapport à l'eau pure à 20°, en introduisant les corrections de viscosité nécessaires.

Pour le tampon acétate employé :

(0,02 M CH^3COOH, 0,02 M CH^3COONa, 0,16 M NaCl)

$$p_H = 4{,}6 \; ; \qquad \mu = 0{,}2$$

$$\frac{\eta \text{ tampon}}{\eta \text{ eau}} = 1{,}024$$

B) Résultats expérimentaux :

a) *Etude de Δ, et de la polydispersité dans diverses préparations, en fonction du nombre de recristallisations*

Nous avons examiné trois séries de préparations appelées I_i II_i et III_i, l'indice i correspondant au nombre de recristallisations.

Toutes les solutions contiennent au minimum deux espèces macromoléculaires, de constantes de diffusion Δ_1 et Δ_2. La figure 1 donne l'allure générale des courbes obtenues.

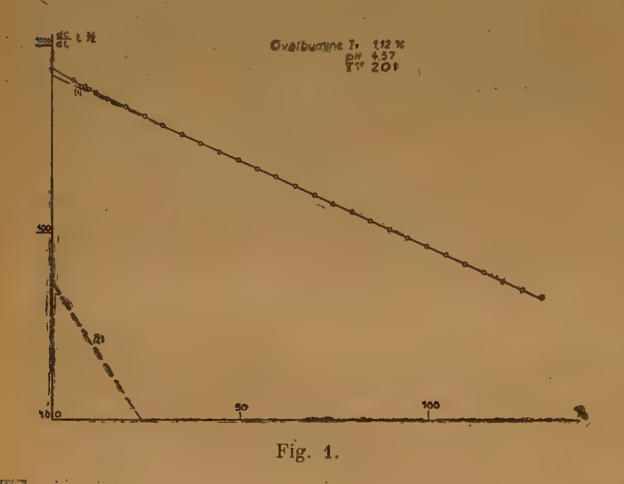


Fig. 1.

Dans les préparations I et II, 96 % de la protéine sont constituées par une espèce unique correspondant à la constante de diffusion Δ_1, qui est toujours approximativement la même pour toutes les préparations. On remarquera cependant qu'il semble qu'après trois recristallisations, la constante de diffusion Δ_1, a légèrement augmenté par rapport à celle mesurée après deux recristallisations.

En moyenne, $\Delta_1 = 7{,}32 \; .10^{-7} \pm 0{,}02$

Dans la préparation III, 85 % seulement de la protéine est constituée par une espèce n° 1 dont la constante de diffusion Δ_1 est nettement plus grande, que dans l'espèce correspondante dans les préparations I et II.

Dans ce cas :

$$\Delta_1 = 8{,}01 \; .10^{-7}$$

L'espèce n° 2 constituant 4 à 5 % des préparations I et II et 15 % de la préparation III, correspond à une constante de diffusion Δ_2 comprise entre 2.10^{-7} et $2{,}2 \; .10^{-7}$ pour les préparations I et II et égale à $3{,}2 \; .10^{-7}$ pour la préparation III.

Les dimensions des macromolécules constituant les deux espèces ne pourront être déterminées qu'après comparaison avec les résultats d'une mesure d'un autre genre, par exemple des mesures de viscosité que nous sommes d'ailleurs entrain d'effectuer. Nous nous contenterons pour l'instant de dire que l'espèce 2 de constante de diffusion la plus petite, contient des macromolécules beaucoup plus encombrantes que celles qui constituent l'espèce 1. Si par exemple les deux espèces de macromolécules étaient sphériques leur rayon serait dans le rapport :

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{\Delta_1}{\Delta_2} = 3{,}5$$

Il faut remarquer que ces résultats ne semblent pas en bon accord avec ceux que donnent l'électrophorèse. En effet, les résultats de mesure d'électrophorèse effectuées à l'Institut Pasteur, grâce à l'obligeance de M. Grabar, sur la préparation I_3 à pH 7,8 montrent l'existence de deux constituants A_1 et A_2, dont les pourcentages sont respectivement 79 % et 21 % et les mobilités 5.10^{-5} et $4{,}5.10^{-5}$.

Par diffusion, la même préparation I_3 à pH 7,9, donne sensiblement les mêmes résultats que ceux qui sont portés dans le tableau 1 à pH 4,6. Il semble donc que l'électrophorèse montre l'existence de deux constituants là où la diffusion de translation n'en montre pratiquement qu'un seul. Il s'ensuit que l'on peut proposer les deux hypothèses suivantes : ou bien l'espèce 1 dans l'ovalbumine contient deux constituants, portant des charges différentes, mais ayant le même coefficient de diffusion ou bien les opérations d'électrophorèse produisent une perturbation dans la protéine.

b) *Effet de l'âge de la solution.*

Le tableau 1 montre qu'une solution ne présente pas d'évolution sensible avec le temps. La même solution étudiée au bout de 15 jours et de 6 mois a donnée pratiquement le même coefficient de diffusion. La molécule d'ovalbumine est donc stable au cours du temps.

Tableau II

Préparation	Concentration a %	b %	T^{re}	pH	$\Delta_1 10^7$	C1 %	$\Delta_2 10^7$	C2 %	$\Delta_1^* 10^7$
I_2	0,94	0	20°	7,85	7,02	#100	—	—	7,28
I_3	0,63	0,03	20°	7,9	7,04	100	—	—	7,31
I_4	1,12	0,23	25°	7,9	8,31	—	—	—	7,54
I_3	0,57	0,03	20°	2,2	6,98	75	0,93	25	—

c) *Effet du pH.*

De l'examen du tableau II, il ressort que :

1°) entre pH 7,9 et 4,5, la valeur de Δ_1 reste pratiquement inchangée ; la molécule d'espèce 1 conserve donc la même forme et les mêmes dimensions.

Cependant, il faut remarquer qu'à pH 7,9, la deuxième espèce moléculaire est en général en proportion moindre qu'à pH 4,6. En particulier, la préparation I_3 ne montre plus dans ces conditions aucune trace de l'espèce 2. (Fig. 2).

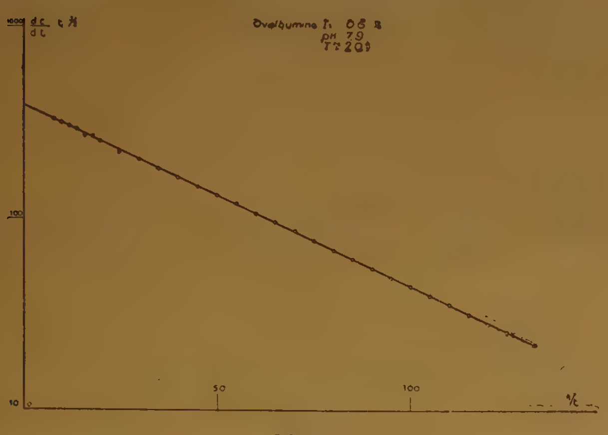


Fig. 2.

Le tampon employé est le suivant : 0,032 M PO^4HNa^2, 0,002 M PO^4H^2Na, 0,1 M NaCl.

$$\frac{\eta\ \text{tampon}}{\eta\ \text{eau}} = 1,038$$

On peut donc dire qu'à la sensibilité de la méthode, la préparation I_3 à pH 7,9 est rigoureusement monodisperse.

2°) à pH 2,2 (tampon au glycocolle + HCl), la préparation I_3 devient fortement polydisperse. (Fig. 3).

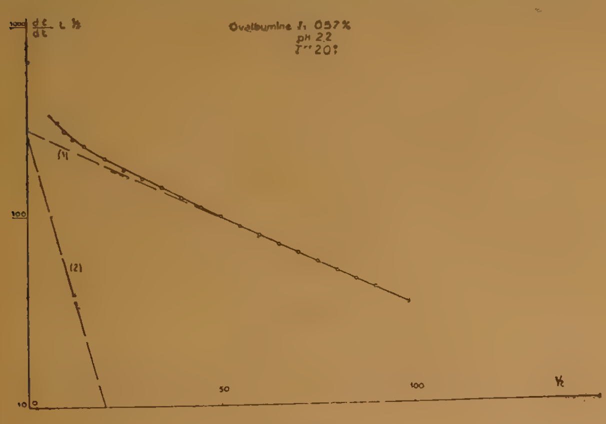


Fig. 3.

On constate toujours la présence de deux espèces, la première de constante de diffusion $\Delta_1 = 6,98 . 10^{-7}$ et en proportion de 75 % ; la deuxième de constante de diffusion $\Delta_2 = 0,93 . 10^{-7}$ et en proportion de 25 %.

Ces deux espèces ne sont pas identiques à celles qui existent aux pH précédents. Elles correspondent à des constantes de diffusion plus petites donc à des macromolécules vraisemblablement plus grosses, ou tout au moins de structure différente.

Il faut remarquer qu'au cours de la dialyse, la solution d'ovalbumine à 6 % s'était troublée. Une solution de concentration dix fois plus faible ne se trouble pas, au cours de la dialyse.

d) *Conclusion.*

De l'ensemble de nos résultats, il apparaît que les solutions d'ovalbumine en milieu tampon de force ionique 0,2 et dans un intervalle de pH de 4,5 à 7,9 sont bien stables au cours du temps.

Elles renferment une proportion considérable d'une espèce unique dont la constante de diffusion est

$$\Delta_1 = 7,32 . 10^{-7} \pm 0,02$$

Ce nombre est plus petit que celui qui est donné habituellement soit $7,67 . 10^{-7}$ [5] ou $7,76 . 10^{-7}$ [6].

Elles contiennent en faible proportion des particules de grandes dimensions, constituées peut-être par des agrégats ou par des pelotes provenant d'une dénaturation partielle.

Aux pH très acides, on constate que l'ovalbumine se modifie et que les solutions deviennent plus polydisperses.

II. APPLICATION A LA SÉRUMALBUMINE

A) Préparation de la sérumalbumine.

La sérumalbumine de cheval a été préparée par précipitation au sulfate d'ammonium à température ordinaire, suivant la méthode de Pérez [7]. Cette sérumalbumine est cristallisée.

La sérumalbumine bovine a été préparée par précipitation au sulfate d'ammonium soit à 0°, soit à la température ordinaire. Cette sérumalbumine est amorphe. Les solutions sont dialysées contre un tampon avant la diffusion.

Tableau III

Age de la solution	Concentration a %	Concentration b %	pH	Tre	$\Delta_1 10^7$	C1 %	$\Delta_2 10^7$	C2 %	$\Delta_1^* 10^7$
19 j.	1	0,2	4,62	25°	7,40	env. 95	1,7	5	6,62
24 j.	1	0,2	7,75	25°	7,24	« 94	—	—	6,56
6 mois	0,8	0,08	7,67	20°	6,16	« 95	—	—	6,39

$\Delta_1^* = \Delta_1$ corrigé par rapport à l'eau pure à 20°.

B) Résultats expérimentaux.

a) *Sérumalbumine de cheval cristallisée.*

Le tableau III donne les résultats obtenus sur une fraction, deux fois recristallisée. De même que pour l'ovalbumine, nous constatons la présence d'un deuxième constituant ayant un petit coefficient de diffusion, composé par conséquent de particules de grandes dimensions.

Le fait qu'il est très difficile d'obtenir une sérumalbumine rigoureusement monodisperse par cristallisation fractionnée avait déjà été signalé par Gralen et Pedersen. Par ultracentrifugation, ils trouvent que la sérumalbumine la plus pure, contient 10 à 15 % de grosses molécules (8).

Ces auteurs admettent, comme valeur de Δ, rapportée à l'eau pure à 20° :

$$\Delta = 6{,}17 \cdot 10^{-7}$$

Cette valeur est légèrement inférieure à celles que nous avons trouvées.

Les solutions de sérumalbumine, comme celles d'ovalbumine sont stables au cours du temps, et nous n'avons trouvé aucune variation systématique de Δ, dans un intervalle de pH de 4,6 à 7,9.

Tableau IV

Préparation	Concentration a %	b %	pH	Tre	$\Delta_1 10^7$	C1 %	$\Delta_2 10^7$	C2 %	$\Delta_1^* 10^7$
I_2	0,83	0	4,58	20°	5,64	93	1,73	7	5,78
II_3	0,76	0	4,58	20°	5,96	93,5	1,73	6,5	6,10

b) *Sérumalbumine bovine.*

Le tableau IV donne les résultats obtenus sur deux fractions :

1°) la fraction I_2 obtenue par deux précipitations successives au sulfate d'ammonium à 0°.

2°) la fraction II_3 obtenue à partir de I_2 par une nouvelle précipitation à température ordinaire.

Les deux fractions sont amorphes.

On retrouve dans ces deux fractions les deux espèces moléculaires de coefficient de diffusion Δ_1 et Δ_2. Le premier coefficient Δ_1 est légèrement inférieur à celui trouvé pour la sérumalbumine de cheval cristalline. D'autre part, il est plus grand pour la fraction II_3, que pour la fraction I_2.

Il semble donc, comme pour l'ovalbumine que le coefficient Δ_1 augmente légèrement au fur et à mesure de la purification.

D'autre part, la sérumalbumine cristallisée semble plus pure que la sérumalbumine précipitée.

On constatera aussi que la deuxième espèce moléculaire est en proportion un peu plus forte que dans le cas de la sérumalbumine de cheval, mais les coefficients de diffusion Δ_2 pour cette espèce sont sensiblement les mêmes dans les deux cas.

c) *Conclusions.*

Des quelques mesures effectuées, il semble que l'on puisse admettre la valeur $\Delta = 6{,}52 \cdot 10^{-7} \pm 0{,}03$; pour la sérumalbumine de cheval cristallisée.

Il est difficile de donner une valeur de Δ pour la sérumalbumine bovine, la purification de celle-ci devant être plus poussée. D'une façon générale, il faudra essayer d'obtenir la protéine sous forme cristalline.

III. DÉNATURATION THERMIQUE

Cette étude est tout à ses débuts, les deux expériences citées étant des expériences préliminaires, à l'étude systématique de la dénaturation thermique.

A) Ovalbumine.

Nous avons étudié l'action de la température sur l'ovalbumine en solution dans un tampon au glycocolle pH 2,2. La solution à 0,6 % a été chauffée pendant 5 minutes à 96°. Une telle solution a déjà été étudiée à la biréfringence d'écoulement par Foster et Samsa (9). Ces auteurs trouvent dans la solution des particules de 640 ou 630 A de longueur. Il faut signaler cependant que leur solution était limpide avant et après chauffage. La nôtre, qui s'était troublée pendant la dialyse, ne s'est pas modifiée pendant le chauffage.

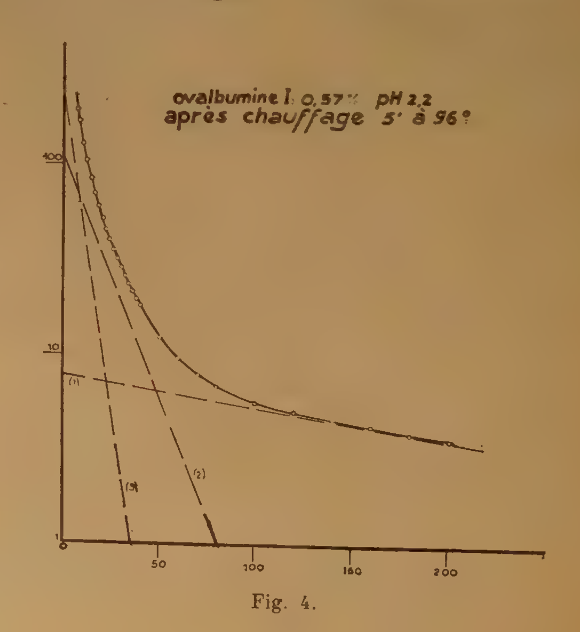


Fig. 4.

L'analyse de la solution avant chauffage a été donnée dans le tableau II (fig. 3).

La courbe obtenue après chauffage est donnée par la figure 4.

La solution est très polydisperse. Une décomposition possible de la courbe expérimentale est donnée par les trois droites de la figure 4, qui donnent pour la solution le schéma suivant :

d'une part, environ 5 % d'un constituant beaucoup plus petit que la molécule d'ovalbumine, probablement un produit d'hydrolyse

$$\Delta_1 = 4.10^{-6}$$

d'autre part, des constituants ayant des coefficients de diffusion plus petits que celui de la molécule d'ovalbumine :

$$\Delta_2 = 2{,}6.10^{-7} \text{ environ } 17 \%$$

$$\Delta_3 = 1.10^{-7} \text{ environ } 24 \%$$

Il reste encore environ 54 % d'un mélange dont les constituants ont des coefficients de diffusion très inférieurs à 1.10^{-7}. La diffusion n'a pas été poussée assez loin pour finir l'analyse.

Il semble donc que la solution contienne, outre une petite proportion de produits d'hydrolyse, une très forte proportion de grosses molécules constituées par des agrégats ou des pelotes.

B) Sérumalbumine.

La technique employée pour la dénaturation thermique est celle de Cooper et Neurath ([10]).

La fraction de sérumalbumine bovine II_3 en solution dans l'eau à pH 7,62 (ajusté par NaOH) c = 2 %, a été chauffée pendant 30 minutes à 70°, puis refroidie jusqu'à la température ordinaire et conservée 24 h. à 2°C.

La solution a ensuite été diluée par un tampon pH 7,63, de façon à obtenir une force ionique de 0,2. Une solution à 1 % a été diffusée dans une solution de 0,1 %.

L'analyse de la courbe obtenue (fig. 5) montre que la solution se comporte comme un mélange de deux constituants :

le premier $\Delta_1 = 5{,}74.10^{-7}$ dans la proportion de 55 % ;

le deuxième $\Delta_2 = 1{,}74.10^{-7}$ dans la proportion de 45 %.

On remarquera que Δ_1 est très proche du coefficient de diffusion de la molécule native et que Δ_2 est le même que celui obtenu pour le deuxième constituant de la fraction II_3 avant chauffage, ce qui permet de penser que ce deuxième constituant est bien une petite fraction de sérumalbumine dénaturée.

Cooper et Neurath avaient obtenu dans les mêmes conditions un Δ moyen de $3{,}4.10^{-7}$ en signalant la polydispersion de la solution. La méthode que nous employons permet donc une analyse plus précise.

Nous pensons qu'une étude systématique de polydispersité à l'aide de cette méthode, jointe à des mesures de viscosité, pourra donner des renseignements précis, sur la forme et les dimensions des molécules de protéines en solution, lorsque celles-ci ont subi l'action d'un agent dénaturant quelconque.

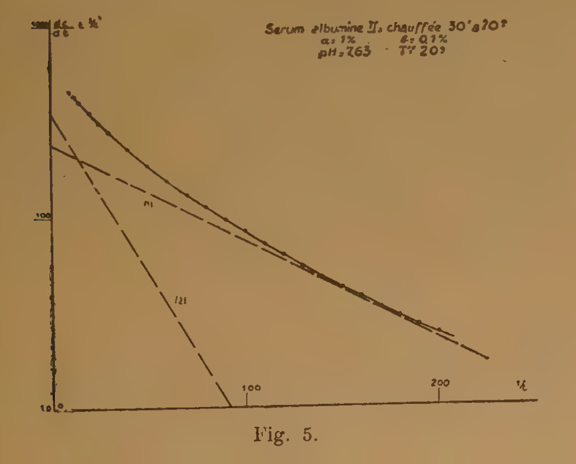


Fig. 5.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Scheibling G. — *J. de Phys.*, **11**, n° 2 (févr. 1950), p. 55.

(2) Scheibling G. — *J. Chim. Phys.*, **47**, n°s 7-8 (1950).

(3) Scheibling G. — *J. Chim. Phys.*, à paraître.

(4) Sörensen et Höyrup. — *C. R. des travaux du Labor. de Carlsberg*, **12**, (1915-1917), p. 12.

(5) Tiselius et Gross. — *Koll. Zeitschr.*, **66**, 11 (1934).

(6) Polson A. — *Koll. Zeit.*, **87** (1939), 149.

(7) Perez J. J. — *Technique de Laboratoire*, Loiseleur.

(8) Gralen et Pedersen. — *Die Ultrazentrifuge* (The Svedberg, K. D. Pedersen, p. 339).

(9) Foster et Samsa E. G. — *Science*, vol. 112, n° 2912 (1950).

(10) Cooper G. R. et Neurath H. — *J. of Phys. Chem.*, **47**, n° 5 (1943).

RELATIONS ENTRE LA VISCOSITÉ, LA PRESSION OSMOTIQUE DE SOLUTIONS DE GÉLATINES MODIFIÉES PAR LES ULTRASONS OU L'HYPOBROMITE ET LA RIGIDITÉ DE LEURS GELS

par Jacqueline MOREL et Pierre GRABAR
(Service de Chimie Microbienne, Institut Pasteur, Paris).

Nos précédents travaux [1, 2] ont montré que par différents traitements, ultrasons (U. S.) ou oxydants, on obtenait de la gélatine ne se gélifiant pas. Mais il est connu que la gélatine perd la propriété de se gélifier lorsque sa molécule est coupée, le plus souvent par hydrolyse ; il était donc indispensable de savoir si les traitements que nous lui avions fait subir modifiaient beaucoup la grandeur de la molécule. Nous avions déjà mentionné que des mesures de viscosité indiquaient une rupture de la chaîne de gélatine sous l'action des U. S. Mais la diminution de la viscosité pouvant être due aussi à des modifications de nature chimique, nous avons fait une étude parallèle entre des valeurs du poids moléculaire déduit des mesures viscosimétriques, et des valeurs de celui-ci établies par osmométrie, méthode donnant plus sûrement le renseignement cherché.

La rigidité du gel étant modifiée par suite des traitements, nous avons mesuré ses différentes valeurs, pour établir un rapport entre la masse moléculaire et la gélification.

Techniques et Méthodes

Traitement de la gélatine. — La gélatine commerciale employée est la même que celle que nous avons déjà utilisée. Elle a été dialysée suivant la méthode de Loeb [3] contre de l'acide acétique $\frac{n}{128}$, puis stérilisée en solution à 10 %.

Ces solutions diluées à 3 % avec de l'eau bidistillée ont été soumises à l'action des ultrasons ou de l'hypobromite de potassium.

Action des U. S. — L'appareil employé possède une puissance de 76 watts acoustiques et une fréquence de 960.000 cycles/sec. On sait que les U. S. ont une action mécanique et chimique [4], que l'action chimique peut être inhibée par l'hydrogène [5]. Comme dans nos travaux précédents, la gélatine a été ultrasonnée : soit en atmosphère d'air, en maintenant le pH entre 7 et 8,5 par une neutralisation à la soude toutes les 2 heures, ou en laissant tomber ce pH jusqu'à 6 environ ; soit en atmosphère d'hydrogène en maintenant le pH au-dessus de 7.

Action de l'hypobromite de potassium. — Une même quantité de solution de gélatine à 10 % est versée dans des récipients placés dans un bain-marie à 45°. On ajoute des quantités croissantes d'hypobromite à 0,2 N en Br actif et 0,6 N en alcalinité, dans trois d'entre eux (de 6 à 18 cc pour 1,8 g de gélatine). On attend 5 minutes en agitant, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique 0,6 N pour neutraliser, on sort du bain et dilue avec de l'eau bidistillée pour obtenir une solution finale à 3 % (essais B I, II, III). La même opération est faite sur des témoins contenant des quantités de solution potassique à 0,6 N, égales aux quantités d'hypobromite ajoutées aux différents échantillons (essais B I', II', III'). La présence de sel jouant un grand rôle dans les valeurs de la viscosité et de la rigidité de gels, on ajoute à chaque échantillon une quantité de ClK et de BrK donnant, en définitive, pour chaque échantillon, la concentration de ces sels dans l'échantillon le plus riche.

Mesures de viscosité. — Les mesures de viscosité ont été faites avec l'appareil Ostwald à 34°. Les échantillons de gélatine sont amenés au pH 4,9, pH isoélectrique du témoin. Les mesures faites à différentes concentrations, pour chaque échantillon, nous permettent de tracer la courbe des viscosités réduites en fonction des concentrations qui, par extrapolation, à la concentration nulle nous donne la viscosité intrinsèque $[\eta]$ et par la formule de J. Pouradier [4] :

$$[\eta] = 1,66\ 10^{-5}\ M^{0,885}$$

la masse moléculaire M_{vis}.

Mesure de pressions osmotiques. — Des mesures ont été faites à 35° dans des osmomètres Clément (*) en verre avec des membranes de nitrocellulose dont les pores ont un diamètre moyen de 13 mμ [8]. Les valeurs de la pression osmotique à différentes con-

(*) Nous remercions M. Pouradier de nous les avoir procurés.

centrations nous permettent de tracer la courbe des pressions osmotiques réduites en fonction des concentrations qui, par extrapolation à la concentration nulle, donne la pression osmotique intrinsèque d'où on calcule la masse moléculaire M_{os}. La gélatine est en solution dans du tampon acide acétique m/6-acétate, de pH 4,9.

Mesures de rigidité. — Elles sont faites avec le plastomètre de SAVERBORN (*) [5], balance de torsion où un cylindre métallique suspendu par un fil sans torsion, plonge dans un gel. En imprimant une rotation θ au fil, le cylindre tourne d'un angle ω inférieur à θ. Le module de rigidité du gel G est proportionnel au rapport $\frac{\delta}{\omega}$ (δ étant l'angle de torsion du fil) et à une constante dépendant des dimensions du cylindre et du module de torsion du fil.

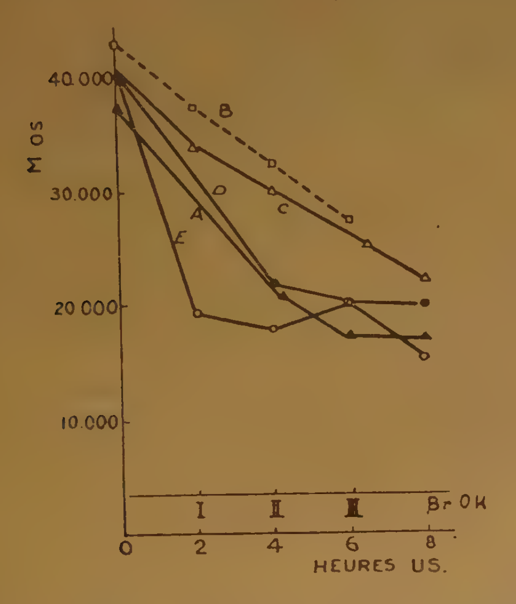


Figure 1 : Variations de la masse moléculaire osmométrique M_{os} en fonction du temps d'U.S. et de la concentration en BrOK (pour la signification des lettres voir les renvois du tableau I).

Résultats

Les variations des masses moléculaires osmométrique, viscosimétrique et la rigidité du gel des solutions de gélatine soumises aux ultrasons pendant des temps différents et à l'hypobromite à des concentrations différentes sont traduites par le tableau I et les figures 1, 2 et 3.

(*) Nous remercions M. BANDERET de nous avoir prêté le sien et de nous avoir permis ainsi d'en faire construire un.

Figure 1 : Les masses moléculaires osmométriques diminuent en fonction du temps d'ultrasonnation. La gélatine ultrasonnée dans l'air à un pH supérieur à 7 (courbe C) est moins degradée que la gélatine ultrasonnée dans l'air à des pH descendant au-dessous de 7 (courbes E et A) et même, que l'échantillon ultrasonné dans l'hydrogène (courbe D). Dans le cas de l'oxydation, la diminution des masses moléculaires osmométriques est proportionnelle à la quantité d'hypobromite ajoutée. Elle n'est pas due à l'action de l'alcali en excès puisque l'essai III', témoin de l'essai III est pratiquement identique à la gélatine initiale.

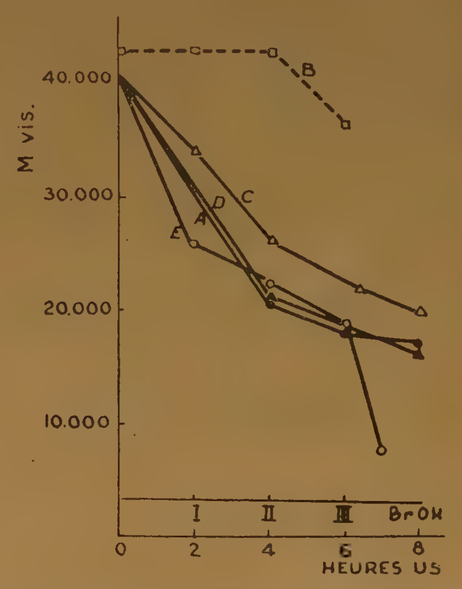


Figure 2 : Variations de la masse moléculaire viscosimétrique M_{vis} en fonction du temps d'U.S. et de la concentration en BrOK.

Figure 2 : Les mêmes constatations sont faites pour les valeurs des masses moléculaires viscosimétriques. Lorsqu'on ultrasonne dans l'air, à pH supérieur à 7 (C), les fractions obtenues ont des masses moléculaires plus grandes que lorsque l'U. S. est faite dans les autres conditions. Au contraire, dans l'air, à des pH descendant en dessous de 7 (E) les masses moléculaires sont les plus faibles. Pour les essais C et D, les masses moléculaires viscosimétriques sont toutes inférieures aux masses moléculaires osmométriques alors que nous trouvons l'inverse dans les autres cas.

Le calcul de M_{vis} d'après les mesures de viscosité, dans le cas des échantillons B, donnent des valeurs voisines de celles des témoins, pour 6,6/100 et 13/100 de molécules de Br actif pour 100 gr de gélatine. Pour 0,2 M de brome actif pour 100 gr de gélatine (B III), nous constatons une diminution nette de M_{vis}.

Figure 3 : dans tous les cas, les courbes traduisant la diminution de G ont la même allure. L'échantillon ultrasonné en présence d'hydrogène (D) semble conserver un pouvoir gélifiant supérieur aux autres. Les échantillons E et A ultrasonnés dans l'air à pH inférieur à 7 perdent le plus rapidement leur pouvoir gélifiant. La diminution de la rigidité des gels des solutions oxydées est d'autant plus importante que la quantité d'hypobromite ajoutée est plus grande.

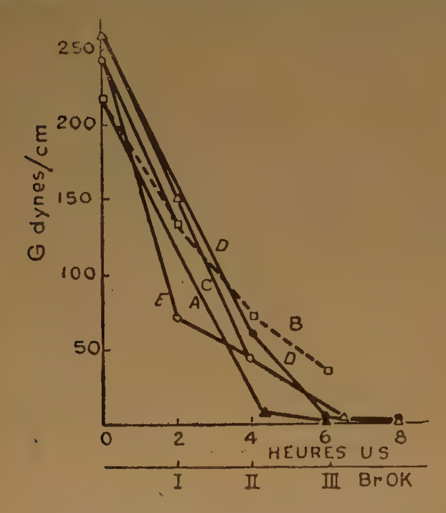


Figure 3 : Variation de la rigidité des gels G en fonction du temps d'U.S. et de la concentration en BrOK.

Discussion

Nous constatons que sous l'effet des U. S. ou d'un oxydant, la masse moléculaire de la gélatine et son pouvoir gélifiant diminuent; d'autre part, que l'action dégradante des U. S. s'arrête momentanément lorsqu'on a atteint la masse moléculaire de 19.000 correspondant à une gélification nulle dans les conditions de nos mesures.

Cependant, le pouvoir gélifiant n'est pas proportionnel à la grandeur de la molécule. Pour le mettre en évidence, nous avons tracé la courbe 4 donnant la valeur de G/M_{os} en fonction de la masse moléculaire osmométrique M_{os} (fig. 4) et nous voyons que, l'essai E (U. S. en présence d'air, pH descendant au-dessous de 7) par exemple, garde un pouvoir gélifiant important pour une masse moléculaire de 20.000, alors que, dans les autres cas, G = O pour cette valeur de la masse moléculaire ; ceci même quand l'ultrasonnation est faite en présence d'hydrogène à un pH supérieur à 7 (cas où, théoriquement, l'action mécanique devrait seule agir). Nous retrouvons le même phénomène dans le cas de l'hypobromite : en imprimant une translation à la courbe B (fig. 4), déplacée vers la droite par la présence de sels qui diminuent le pouvoir gélifiant, elle se confond avec la courbe A, correspondant à des échantillons ultrasonnés, et indique un pouvoir gélifiant nul pour une masse moléculaire de 20.000.

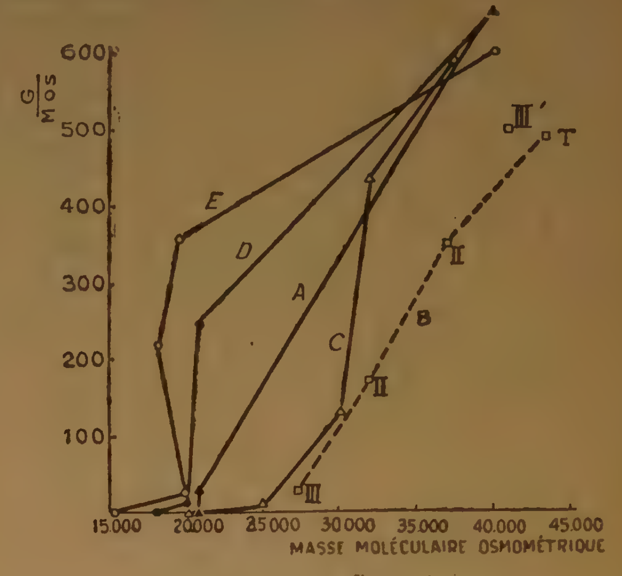


Figure 4 : Variations du rapport $\frac{G}{M_{os}}$ en fonction de M_{os}.

Mais ce sont les mesures de viscosité qui prouvent, d'une manière plus certaine, que les différentes actions n'ont pas les mêmes effets. Le tableau I montre que dans certains cas (C et D), la masse moléculaire osmométrique est supérieure à la masse moléculaire viscosimétrique (E, A, B). Or, les masses moléculaires viscosimétriques ont été calculées à l'aide de la formule de POURADIER $[\eta] = 1{,}66\ 10^{-5}\ M^{0{,}885}$.

Cette formule a été établie d'après des mesures osmométriques en utilisant des gélatines de masses moléculaires différentes, mais chimiquement identiques, donc, dans ce cas, M_{vis} est sensiblement égal à M_{os}. Dans notre cas, après action des U. S. ou d'un oxydant, la masse moléculaire viscosimétrique ne varie plus parallèlement à la masse moléculaire osmométrique. On voit sur la figure 5, donnant la valeur de G/M_{vis} en fonction de la masse moléculaire viscosimétrique M_{vis} que l'essai E par exemple, contrairement à ce que montre la figure 4, accuse une viscosité inférieure à celle de D pour un même pouvoir gélifiant ; et même, après une ultrasonnation prolongée, un abaissement brusque de la viscosité alors que la masse moléculaire varie peu. La courbe B (fig. 5) met aussi en évidence un phénomène curieux : la viscosité est invariable (I, II) ou peu diminuée (III), alors que le pouvoir gélifiant varie progressivement avec la variation de la masse moléculaire (fig. 4).

TABLEAU I

Comparaison entre les masses moléculaires viscosimétriques (M_{vis}), osmométriques (M_{os}) et les modules de rigidités (G) des fractions ultrasonnées et des fractions oxydées par l'hypobromite de potassium.

Temps U. S.	M_{os}	M_{vis}	G	$\frac{G\ 10^5}{M_{os}}$	$\frac{G\ 10^5}{M_{vis}}$
J. 170 *C* (*)					
T	40.300	40.400	265	657	655
2 h	34.200	34.500	150	437	435
4 h	30.100	26.600	40	132,5	150
6 1/2 h	25.600	22.400	4	15,6	17,8
8 h	22.400	20.700	0	0	0
J. 170 *D* (*)					
T	40.300	40.800	265	657	
2 h					
4 h	22.600	20.700	56,5	250	272
6 h	20.400	28.600	1,5	7,35	8
8 h	20.000	17.300	0	0	0
J. 170 *E* (*)					
T	40.300	40.300	240	595	595
2 h	19.700	26.400	72,5	368	275
4 h	18.800	23.700	42,5	226	179
6 h	20.700	19.700	6,25	30,2	31,6
7 h	15.400	8.500	0	0	0
J. 180 *A* (*)					
T	37.100	38.500	117	585	565
4 h 15	21.100	21.600	4	18,6	18,6
7 h		21.600	0	0	0
8 h	17.200	15.300	0	0	0
Action de BrOK					
J. 160 *B*					
T	44.400	43.900	217,5	490	490
I (**)	37.000	43.800	130	350	297
II	32.000	43.000	57,5	177	133
III	27.300	36.500	8,5	31,2	23,3
III' (***)	41.200	43.800	206	500	470

(*) *J.* 170. *C* U. S. air pH ≧ 7.
J. 170. *D* U. S. H_2 p H ≧ 7.
J. 170. *E* U. S. air. pH ≦ 7.
J. 180. *A* U. S. air pH ≦ 7.

(**) I : 0,06 mol. Br actif, 0,2 mol. potasse libre p. 100 g gélatine.
II : 0,13 mol. Br actif, 0,4 mol. potasse libre p. 100 g gélatine
III : 0,2 mol. Br actif, 0,6 mol. potasse libre p. 100 g. gélatine.

(***) III' : Gélatine traitée par la quantité de potasse correspondant à l'alcali en excès de l'essai III, sans BrOK.

Ces constatations nous permettent de supposer qu'après l'action des ultrasons et surtout de l'hypobromite, les groupements de la gélatine ont subis des modifications, soit par rupture de la molécule, soit par destruction ou acquisition de divers groupements. Il semble bien, d'autre part, que des groupements acquis par la transformation, importants pour la viscosité, ne le seraient pas pour la gélification, mais que certains groupements libérés par la coupure de la molécule augmenteraient la viscosité et même la gélification, puisque celle-ci n'est plus la même pour des gélatines de masses moléculaires égales.

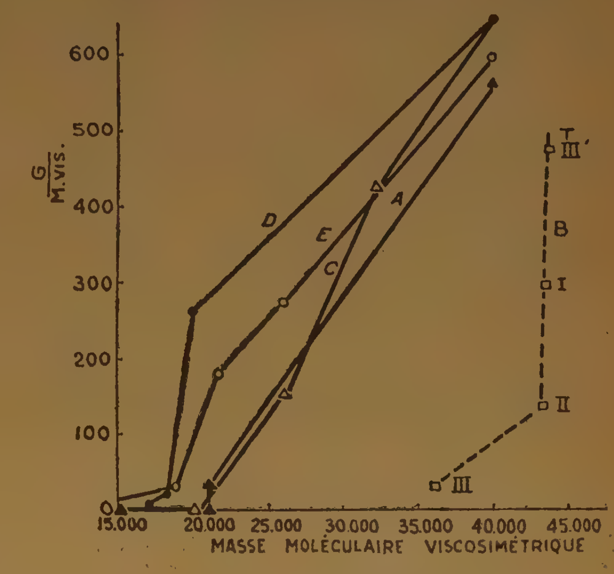


Figure 5 : Variations du rapport $\frac{G}{M_{vis}}$ en fonction de M_{vis}.

Cette étude nous montre donc qu'il y a des modifications chimiques dont certaines ont déjà été signalées ([1], [2]) et c'est dans ce sens qu'elle sera poursuivie.

BIBLIOGRAPHIE

(1) MOREL J., GRABAR P. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1950, 32, 630-642.

(2) GRABAR P. MOREL J. — *Bull. Soc. Chim. Biol.* 1950 32 643-656.

(3) LOEB J. — *J. Gen. Physiol.* 1920-21 **3,** 85.

(4) GRABAR P. PRUDHOMME R. O. — *C. R. Ac. Sc.* 1948 **226,** 1821-23.

(5) PRUDHOMME R. O. GRABAR P. — *J. Chim. Phys.* 1949 **46,** 323-331.

(6) POURADIER J. VENET A. M. — *J. Chim. Phys.* 1950 **47,** 391-398.

(7) SAVERBORN S. — A contribution to the knowledge of the acid polyuronides *Thèse Uppsala* 1945.

(8) GRABAR P. — L'ultrafiltration fractionnée et son emploi dans l'étude des substances biologiques. *Act. Scient. et Industrielles* chez Hermann et Cie 1943.

ÉTUDE PAR LA BIRÉFRINGENCE D'ÉCOULEMENT DE L'AGRÉGATION THERMIQUE DE LA SÉRUMALBUMINE

par M. JOLY et E. BARBU
(Service de Chimie-Physique Institut Pasteur).

Preuves de l'agrégation thermique.

Pour des gradients de vitesse inférieurs à 3.000 sec^{-1} en absence de tout adjuvant de viscosité, les solutions de sérumalbumine de cheval, même relativement concentrées (c < 10 %), ne présentent aucune biréfringence d'écoulement. Par contre, si l'on chauffe ces solutions à un pH < 9 pendant quelques minutes à une température supérieure à 50°, elles présentent alors un effet MAXWELL intense, leur comportement étant celui de particules peu déformables sous l'action de l'écoulement ainsi que l'indique la forme des courbes d'angle d'extinction χ et de biréfringence Δ en fonction du gradient de vitesse g. (FOSTER et SAMSA ([1]) ont montré que la dénaturation thermique de l'ovalbumine conduit également à la formation de particules rigides.) La figure 1 en donne quelques exemples. Ces courbes montrent que l'on a affaire à des particules très dissymétriques, ce qui est confirmé par la variation assez rapide de la viscosité apparente en fonction du gradient moyen dans la région des faibles gradients ainsi qu'on le voit sur les exemples suivants relatifs à des solutions de sérumalbumine à pH 4,15 en tampon acétate, la concentration au moment du chauffage étant 2,4 % (mesures effectuées au viscosimètre d'OSTWALD) :

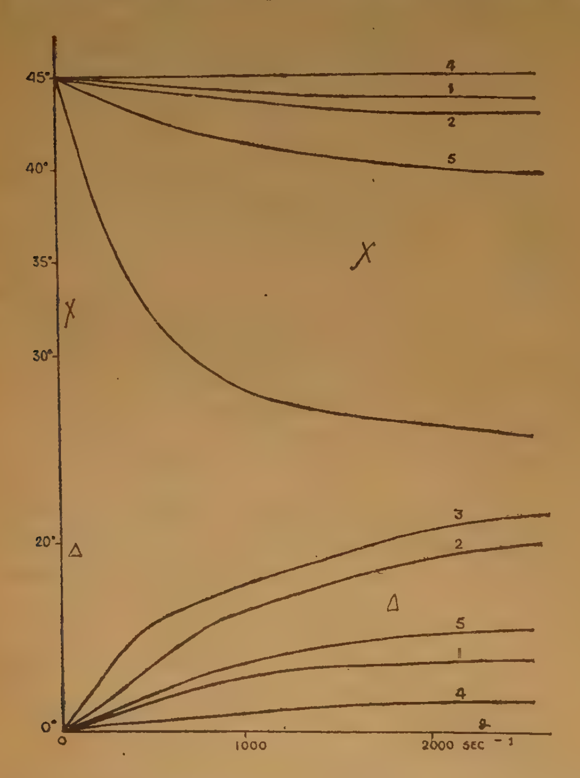


Figure 1. — Angle d'extinction et biréfringence d'écoulement en fonction du gradient de vitesse. Sérumalbumine, pH 4,15, tampon acétate M/50. 1) c = 2,4 %, 20 min. à 57°. — 2) c = 4 %, 10 min. à 65°. — 3) c = 3,4 %, 20 min. à 100°, diluée à 0,3 %. — 4) c = 0,3 %, 20 min. à 100°. — 5) c = 0,6 %, 20 min. à 100°.

Température de chauffage	Durée de chauffage	c. au moment de la mesure	gradient moyen	viscosité apparente
65°	10 min.	2,4 %	212 sec^{-1}	$1,44.10^{-2}$
«	«	«	257	$1,41.10^{-2}$
90°	«	1,2 %	169	$1,79.10^{-2}$
«	«	«	211	$1,72.10^{-2}$
«	«	0,3 %	249	$1,22.10^{-2}$
«	«	«	306	$1,19.10^{-2}$
«	80 min.	1,2 %	100	$3,05.10^{-2}$
«	«	«	123	$2,95.10^{-2}$
«	«	0,3 %	223	$1,36.10^{-2}$
«	«	«	272	$1,33.10^{-2}$
«	160 min.	1,2 %	80	$3,81.10^{-2}$
«	«	«	99	$3,66.10^{-2}$
100°	20 min.	«	124	$2,45.10^{-2}$
«	«	«	155	$2,34.10^{-2}$
«	«	0,3 %	237	$1,3\ .10^{-2}$
«	«	«	287	$1,27.10^{-2}$

Comme nous n'avons pas à faire à des particules qui se déforment, mais à des particules à peu près rigides qui s'orientent dans l'écoulement, la question se pose de savoir si ces particules sont formées par une chaîne polypeptidique déroulée ou si elles sont constituées par des agrégats allongés de molécules de sérumalbumine demeurées globulaires. Nous avons donné dans d'autres publications un assez grand nombre d'arguments en faveur de la seconde hypothèse ([2], [3], [4]). Le plus probant est le suivant : si l'effet du chauffage de la solution de sérumalbumine

était simplement de provoquer le déroulement des chaînes, donc un phénomène intramoléculaire, on devrait obtenir la même taille de particules quelle que soit la concentration protéique au moment du chauffage ; or, il n'en est rien, on observe une action considérable de la concentration ainsi que cela ressort de l'exemple suivant :

Si on chauffe pendant 20 minutes à 100° une solution de 0,3 % de sérumalbumine à pH 4,15 en tampon acétate M/50, il faut atteindre un gradient de vitesse de 5.500 sec^{-1} pour obtenir (à 21°C) un angle d'extinction de 44°9, ce qui correspond à des particules de 340 A° de longueur, et une valeur de $n_e - n_o$ égale à $2,2.10^{-7}$. Par contre, si on chauffe pendant 20 minutes à 100° une solution de 2,4 % de sérumalbumine à pH 4,15 en tampon acétate, et qu'on la dilue ensuite à 0,3 % dans le même tampon, on observe alors les valeurs suivantes :

g =	328 sec^{-1}	638	1.195	2.585.
χ =	35°	30°9	27°5	25°.
$n_e - n_o$ =	$4,2.10^{-7}$	$6,1.10^{-7}$	$8,1.10^{-7}$	$1,11.10^{-6}$

et il y correspond une taille moyenne apparente de particules de l'ordre de 3.000 A°.

Signalons que non seulement la taille moyenne apparente des particules varie en fonction de la concentration au moment du chauffage, mais aussi la solubilité en présence d'électrolytes ainsi que l'a signalé KLECZKOWSKI [15]. En particulier, en déterminant le pourcentage de dénaturation par précipitation dans SO^4Na^2 à 16 %, nous avons trouvé pour des solutions chauffées à pH 4,15 en tampon acétate, pour 10 minutes de chauffage à 65°, 61 % ou 19 % selon que la concentration au moment du chauffage est 2,4 % ou 0,3 %, et pour 10 minutes de chauffage à 100°, 93 % et 80 % dans les mêmes conditions.

Nous pouvons donc admettre avec une très grande vraisemblance que nous avons à faire à des agrégats formés de chapelets de molécules protéiques. Signalons d'ailleurs que JAGGI et WAUGH [5] sont arrivés à une conclusion analogue dans leur étude par microscopie électronique de la structure des gels d'ovalbumine et de sérumalbumine. Enfin, Mlle Croissant a examiné au microscope électronique certaines de nos solutions. De nombreux filaments d'environ une soixantaine d'A° de diamètre (ce qui correspond en gros au diamètre d'une molécule de sérumalbumine) et des bâtonnets d'un diamètre plus grand et d'une longueur variable apparaissent sur les clichés ; la structure en chapelets de ces particules est souvent assez nettement visible.

Les particules qui se forment par agrégation thermique de la sérumalbumine sont, en général, très dissymétriques. Les déterminations de viscosité intrinsèque peuvent nous donner un ordre de grandeur approximatif du rapport des axes f = l/d. Le tableau suivant en donne quelques valeurs calculées à partir de la formule approchée de GUTH [6, 7]

$$\eta_{i\,(c=0)} = \frac{5}{2} + \frac{1}{16} f^2.$$

c. au moment du chauffage	Température de chauffage	Durée de chauffage	Viscosité intrinsèque pour c = 0	f
2,4 %	80°	65 min.	15	14
«	90°	10 min.	19,3	16,5
«	«	80 min.	55,7	29
«	100°	20 min.	62,3	31,5
«	50°	160 min.	6,6	10

Grandeurs caractéristiques des systèmes étudiés.

Il y a tout lieu de penser *à priori* que les systèmes obtenus par chauffage des solutions de sérumalbumine sont polydispersés. Comme nous n'avons à faire qu'à des particules très allongées, il sera légitime en première approximation d'appliquer à ces systèmes les relations empiriques que l'un de nous a établies récemment pour déterminer à partir des mesures d'angle d'extinction la taille l_f des particules les plus fréquentes et le degré de polydispersion P des suspensions de bâtonnets rigides [8, 9, 10, 11]. Nous nous contenterons de rappeler les principales définitions. Avant ces récents développements de la théorie de la biréfringence d'écoulement, nous ne pouvions déterminer que de façon assez grossière une longueur moyenne apparente l_a des particules que nous définissions [2, 4, 12] de la façon suivante : la taille moyenne apparente des particules d'un système quelconque est la taille des particules d'un système monodispersé infiniment dilué dont la courbe théorique angle d'extinction-gradient de vitesse est la plus voisine possible de la courbe expérimentale obtenue avec la solution étudiée. Nous pouvons maintenant décrire nos systèmes de façon beaucoup plus précise. Si nous considérons la courbe π (l) de distribution des tailles des particules, c'est-à-dire la courbe des pourcentages de particules de différentes longueurs en fonction de cette longueur, la taille des particules les plus fréquentes l_f est la valeur de l qui correspond au maximum absolu de la courbe π (l) et le degré de polydispersion P du système peut être évalué comme le produit du nombre de pics de la courbe π (l) par l'aire comprise entre cette courbe et l'axe des l lorsqu'on prend égal à 1 le maximum absolu de π (l). On trouvera la justification de ce choix dans les publications anté-

rieures ([10], [11]). La considération de l_f et de P permet de comparer de façon précise les différents systèmes étudiés et d'en suivre l'évolution.

Les relations empiriques approchées que nous avons utilisées et dont la validité a été contrôlée par microscopie électronique ([8]) sont les suivantes :

$$l_f \# \frac{l_{400} + l_{1200}}{2} - 1{,}3.10^4 \frac{l_{400} - l_{1200}}{l_{400} + l_{1200}}, \quad P \# 10^{-3} (l_{400}^2 - l_{1200}^2),$$

l_{400} et l_{1200} étant les longueurs apparentes des particules pour les valeurs 400 sec^{-1} et 1.200 sec^{-1} du gradient de vitesse, toutes les longueurs étant exprimées en A°. Ces longueurs sont déterminées à partir des valeurs de l'angle d'extinction par application des calculs d'Edsall et de ses collaborateurs ([13]).

La technique que nous avons employée pour étudier les modalités et les variations de l'agrégation thermique a été décrite précédemment ([2], [3], [4]). Ainsi que nous l'avons indiqué, la reproductibilité des résultats est parfaite tant que l'on compare des solutions préparées à partir d'un même échantillon de sérumalbumine ; par contre, lorsqu'on change de solution-mère, on peut observer des écarts assez notables, l'allure des phénomènes restant la même mais les tailles des particules subissant un décalage d'ensemble ; il est vraisemblable que la composition du sérum initial, et surtout les dialyses au cours de la préparation et de la purification jouent un rôle primordial dans la fixation quantitative des propriétés des solutions de sérumalbumine. Nous allons passer rapidement en revue l'action des différents facteurs qui conditionnent l'agrégation thermique de la sérumalbumine. Rappelons que lorsqu'on est en présence d'électrolyte les interactions entre les particules sont faibles ([4]) et que par suite l'erreur faite sur la détermination par biréfringence d'écoulement de la taille des particules est presque négligeable. Considérons par exemple une solution de 2,4 % de sérumalbumine chauffée 20 minutes à 100° à pH 4,15 en tampon acétate M/50 ; directement avec la solution à 2,4 %, on trouve l_f = 2.790 A° ; en extrapolant à concentration nulle, on trouve l_f = 2.750 A° soit un écart de moins de 2 %. L'un de nous a montré ([9], [10], [11]) que l'on pouvait évaluer, à partir de la variation de l_f en fonction de la concentration, l'intensité des interactions entre les particules, en particulier que l'on pouvait en déduire une valeur approximative de la hauteur de la barrière de potentiel qu'une particule doit franchir pour tourner de 180° autour de son centre de gravité. Dans l'exemple actuel, on trouve que pour la concentration de 2,4 %, cette barrière de potentiel est égale à $3{,}1.10^{-3}$ kT, ce qui correspond ([9]) à seulement 6 % des particules ne pouvant pas, en absence d'écoulement, effectuer spontanément à chaque instant un demi-tour sur elles-mêmes.

Effet de la concentration protéique.

Nous avons vu plus haut qu'il y avait un effet très important de la concentration en protéine au moment du chauffage sur la taille des particules formées. Les exemples donnés dans les précédents mémoires ([2], [4]) montrent que la loi de variation de la taille moyenne apparente l_a des agrégats en fonction de la concentration n'est pas simple. Il en est de même tant pour χ et Δ que pour l_f et P, ainsi qu'on le voit sur l'exemple suivant relatif à des solutions chauffées 20 minutes à 100° en tampon acétate M/50, pH = 4,15.

c	=	0,3 %	0,6 %	1,2 %	2,4 %
χ (g = 2.585)	=	45°	39°7	33°3	23°5
$n_e - n_o$ (g = 2585)	=	$1{,}6.10^{-7}$	$5{,}05.10^{-7}$	$3{,}45.10^{-6}$	—
l_f	=	340 A°	1.320	2.010	2.760
P	=	200	600	1.800	5.300

On constate un accroissement très rapide de l'agrégation et du degré de polydispersion des agrégats lorsque la concentration augmente, mais il demeure difficile pour l'instant de préciser le mécanisme de l'agrégation thermique. On ne peut que s'en tenir aux interprétations qualitatives que nous avons proposées antérieurement ([2]).

Action de la durée de chauffage.

Ainsi que nous l'avons montré précédemment ([2], [4]), pour une température de chauffage donnée et toutes les autres conditions demeurant les mêmes, la taille des agrégats croît lorsque la durée de chauffage augmente. Il en résulte une action très nette sur la viscosité. C'est ainsi que pour une solution de 2,4 % à pH 4,15 en tampon acétate chauffée à 90°, la viscosité intrinsèque est égale, après 10 minutes de chauffage, à 14,3 (ce qui correspond à un rapport d'axes de 14) et, après 80 minutes de chauffage, à 55,7 (ce qui correspond à un rapport d'axes de 29). On observe également une action très nette de la durée de chauffage sur la solubilité ; c'est ainsi que par précipitation dans SO^4Na^2 à 18 %, on trouve, pour la même solution que précédemment, un pourcentage non décelable de dénaturation après 40 minutes à 50° et 9,5 % de dénaturation après 160 minutes à 50° ; après 5, 10, 20 et 40 minutes à 90°, on trouve respectivement 89 %, 96,5 %, 97,5 % et 97,5 % de dénaturation.

La biréfringence d'écoulement nous apporte des précisions supplémentaires sur l'évolution des solutions au cours du chauffage lorsqu'on considère la variation en fonction du temps de l_f et P. Les figures 2 et 3 donnent quelques-unes de ces courbes pour différentes températures de chauffage. L'existence d'un palier souvent très long pour l_f et la variation de P le long de ce palier, montrent que l'agrégation est d'abord très rapide ; on atteint très vite, pour chaque température, une taille optimum des particules qui demeure très longtemps celle de fréquence maximum ; ceci indique que l'agrégation ne progresse pas par allongement au hasard de tous les chapelets aux dépens des molécules de seralbumine non encore agglutinées, mais par agglutination de l'ensemble des petites particules jusqu'à former des bâtonnets de taille à peu près uniforme (existence d'un minimum ou d'une inflexion pour la polydispersion) ; ensuite, l'agrégation se poursuit par accollement secondaire des agrégats précédemment formés, d'où une croissance rapide de la polydispersion avant que ne croisse à nouveau la taille des particules de fréquence maximum.

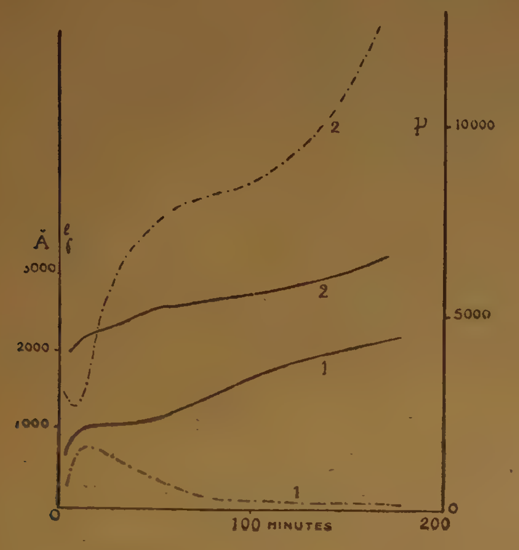


Figure 2. — Variation de la taille et de la polydispersion des particules avec la durée de chauffage. Sérumalbumine, c = 2,4 %, pH 4,15, tampon acétate M/50. 1) T = 65°. — 2) T = 90°.

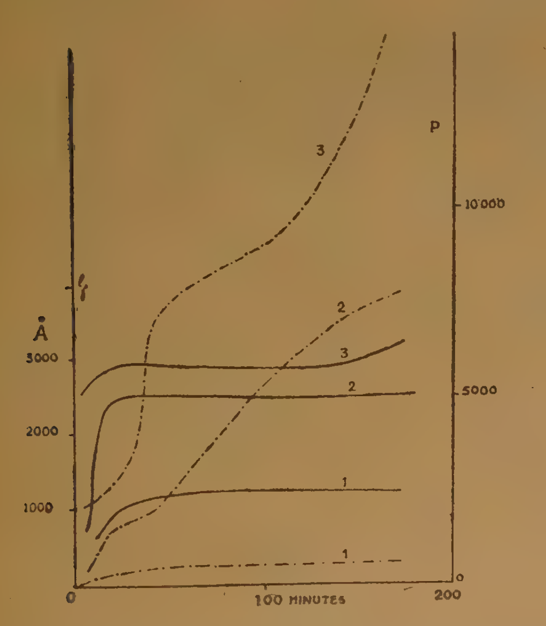


Figure 3. — Variation de la taille et de la polydispersion des particules avec la durée de chauffage. Sérumalbumine, c = 2,4 %, pH 4,15, tampon acétate M/50. 1) T = 57°. — 2) T = 80°. — 3) T = 100°.

Action de la température de chauffage.

Si on examine les variations de l_f en fonction de la température pour diverses durées de chauffage, on obtient des courbes irrégulières dont l'interprétation est difficile. Par contre, si on envisage la variation avec la température T de chauffage des valeurs de l_f correspondant au palier en fonction du temps, on obtient une courbe très régulière (fig. 4) dont la concavité est tournée vers les T croissants.

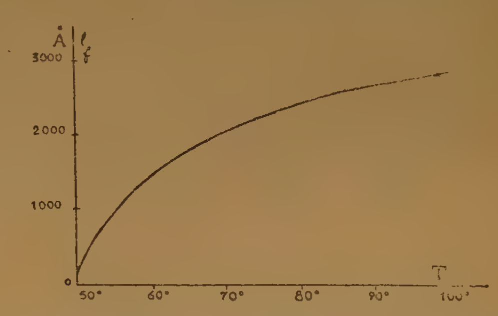


Figure 4. — Variation de la taille des particules avec la température de chauffage. Sérumalbumine. c = 2,4 %, pH 4,15, tampon acétate M/50.

Evolution spontanée au cours du temps.

Nous avons montré antérieurement [2] qu'après chauffage il y a une lente dissociation spontanée des agrégats indiquant une réversibilité partielle du processus, sans que l'on revienne complètement à l'état initial ; nous avons donné des exemples de ce phénomène et la variation correspondante de la taille apparente des particules. Si l'on considère la variation de l_f et P, on constate que, surtout au début de l'évolution, l_f décroît assez peu tandis que P décroît rapidement ; ceci indique que ce sont les plus gros agrégats (correspondant probablement à

l'agrégation secondaire) qui se dissocient les premiers et que le système évolue de la sorte vers une certaine homogénéité. Ainsi, pour une solution de 2,5 % chauffée à pH 7 pendant 10 minutes à 80°, on a immédiatement après chauffage l_f = 2.600 A° et P = 3.550, et au bout de 15 heures, l_f = 2.450 et P = 2.450. Pour une solution de 2,9 % chauffée à pH 4,4 pendant 10 minutes à 80°, immédiatement après chauffage l_f = 1.250, P = 1.800, et au bout de 24 heures, l_f = 1.120, P = 1.450. Pour une solution de 2,4 % chauffée à pH 4,2 en tampon acétate M/50 pendant 10 minutes à 80°, on a immédiatement après chauffage l_f = 2.250, P = 3.900, et au bout de 5 heures l_f = 2.250, P = 2.450.

Action du pH.

Nous avons insisté dans de précédents mémoires [2, 4] sur l'effet très marqué du pH sur la taille des particules et nous avons donné de nombreuses courbes de variation de la taille moyenne apparente en fonction du pH ; cette variation est très rapide au voisinage du point isoélectrique. (Notons que FRÉDÉRICQ [14] a signalé dans le cas de l'ovalbumine dénaturée également, une variation notable de la taille des particules avec le pH.) Si on considère maintenant la variation de l_f et P, on constate qu'au voisinage du point isoélectrique la taille des particules de fréquence maximum varie assez lentement tandis que les variations de la polydispersion sont très rapides, ce qui indique que la proximité du point isoélectrique favorise la formation secondaire de très gros agrégats. C'est ainsi que pour une solution de 2,9 % chauffée 10 minutes à 100°, on a pour pH 4,4 l_f = 2.430 A°, P = 2.000, et pour pH 4,5 l_f = 3.140, P = 11.200. Pour une solution de 3,1 % chauffée 10 minutes à 80° dans NaCl M/500, on a pour pH 4 l_f = 1.210, P = 2.150, et pour pH 4,4 l_f = 2.820, P = 11.800. Pour une solution de 2,4 % chauffée 10 minutes à 80° en tampon acétate M/50, on a pour pH 4,2 l_f = 2.160, P = 5.000 et pour pH 4,3 l_f = 3.220, P = 12.450 ; la même solution chauffée 10 minutes à 80° en tampon phosphate M/75 donne pour pH 6,7 l_f = 2.130, P = 4.650, et pour pH 6,9 l_f = 1.790, P = 300.

Action des électrolytes neutres.

Nous avons décrit précédemment en détail [4] l'action des électrolytes neutres et donné de nombreuses courbes de variation de la taille moyenne apparente l_a en fonction de la concentration saline. Si l'on envisage maintenant les courbes de variation de l_f, on constate qu'elles ont des formes légèrement différentes.

1°) Cas des sels neutres de métaux alcalins. La figure 5 donne quelques exemples des courbes obte-

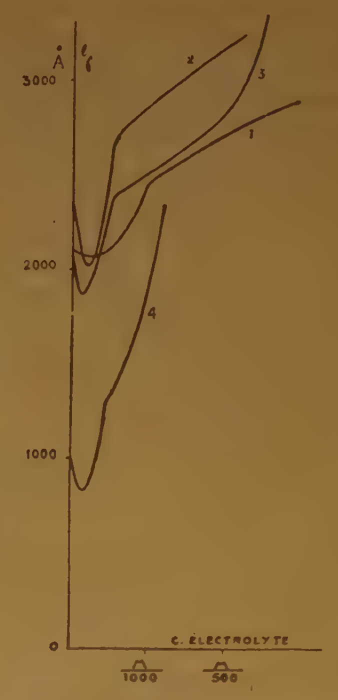


Figure 5. — Effet de la concentration saline. Sérumalbumine chauffée à 80° pendant 10 minutes. 1) c = 2,4 %, pH 4,4, NaCl. — 2) c = 3 %, pH 7, NO3Na. — 3) c = 3,1 %, pH 4,4, CaCl2. — 4) c = 2,4 %, pH 6,9, BaCl2.

nues. On constate que ces courbes comprennent deux parties séparées par un point anguleux qui se déplace vers les concentrations salines croissantes lorsque le pH augmente (la position moyenne est au voisinage de c = M/1.000). Le minimum que l'on observe du côté des faibles concentrations salines peut s'interpréter par la superposition de deux effets : d'une part, l'accroissement continu de l_f correspondant à l'action de l'électrolyte sur la taille réelle des agrégats, d'autre part la diminution par effet de sel des interactions entre les agrégats formés (en effet les déterminations de l_f sont faites à la concentration de l'expérience et non par extrapolation à concentration protéique nulle, d'où ainsi que nous l'avons montré [9, 11] un accroissement de la taille apparente des particules).

2°) Cas des sels neutres d'alcalino-terreux. Le comportement du chlorure de calcium est identique à celui des sels alcalins (fig. 5). Par contre, pour le chlorure de baryum, deux cas sont à considérer. Si la dialyse de la sérumalbumine a été effectuée de façon à se débarrasser complètement des ions SO^4 [4] le comportement en présence de $BaCl^2$ est le même

qu'en présence de $CaCl^2$ (fig. 5). S'il subsiste des ions SO^4, l'allure du phénomène est totalement différent ; il apparaît sur la courbe représentative des variations de l_f en fonction de la concentration saline un minimum très accentué et très large suivi d'un palier (fig. 6), la taille des particules ne recommençant à

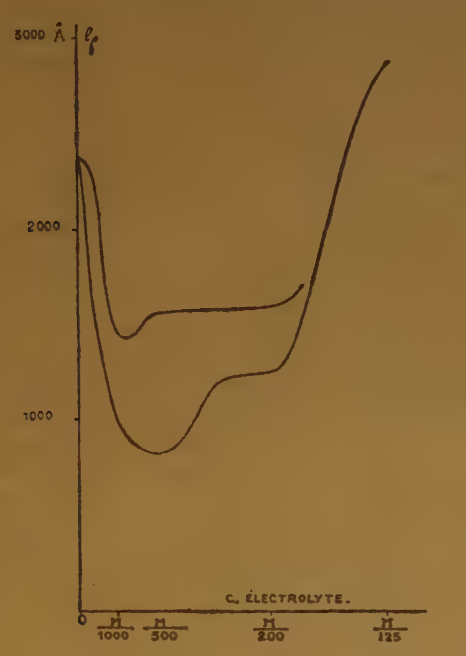


Figure 6. — Effet de la concentration saline. Sérumalbumine chauffée à 80° pendant 10 minutes. 1) c = 2,4 %, pH 4,4, BaCl2. — 2) c = 3,1 %, pH 4,4, BaCl2.

croître que pour une concentration assez forte de sel. Ce comportement s'interprète aisément par la superposition aux deux effets précédemment considérés (augmentation de taille des agrégats par chauffage en présence de quantités croissantes d'électrolyte et diminution des interactions par effet de sel entre les agrégats formés) de la précipitation du sulfate de baryum formé, d'où diminution initiale relative de la force ionique du milieu et substitution d'ions chlore aux ions sulfates.

La classification des ions au point de vue de leur action sur la taille des agrégats obtenus par chauffage est difficile du fait que les différences lorsqu'on passe d'un sel à un autre sont parfois à la limite de précision des mesures, que l'effet de pH est toujours considérable et qu'en absence de tampon, il subsiste toujours quelque incertitude sur la valeur du pH, et qu'en outre, comme nous l'avons indiqué plus haut, lorsqu'on change d'échantillon protéique, toutes les autres conditions étant les mêmes, des différences très notables peuvent apparaître entre les tailles des agrégats. Compte tenu de ces incertitudes, on peut classer l'action des différents ions sur l'allongement des particules les plus fréquentes de la façon suivante : pour les pH inférieurs au point isoélectrique $Li < Na < K \leqq Rb \gtrless NH^4 < Cs$; pour les pH supérieurs au point isoélectrique $Li \gtrless Na > K$ et $F \lesseqgtr Cl < I < SO^4 < NO^3$.

Assez fréquemment l'adjonction de sel à une solution après chauffage modifie son état d'agrégation. Il y correspond en général un faible accroissement de l_f ; si la solution est déjà fortement polydispersée, il y a peu de changement de P, par contre, si la polydispersion est initialement faible, elle croît considérablement quand on ajoute l'électrolyte après chauffage. Ainsi, pour une solution de 2,9 % chauffée 10 minutes à 80° à pH 4,3, on a l_f = 2.040, P = 3.450 ; si on ajoute après chauffage NaCl M/200, il vient l_f = 2.530 et P = 6.000. Pour une solution de 3 % à pH 4,4 chauffée 10 minutes à 80°, on a l_f = 2.710, P = 9.550 ; si on ajoute NaCl M/500, il vient l_f = 2.970, P = 9.800 ; avec NO^3Na M/500, il vient l_f = 2.950, P = 10.800 ; avec $CaCl^2$ M/500, l_f = 3.010, P = 9.600 ; et avec $AlCl^3$ M/625, l_f = 2.880, P = 10.400. Pour une solution de 3 % chauffée à pH 7 pendant 10 min. à 80°, on a l_f = 2.390, P = 2.550 ; avec NO^3Na M/500, l_f = 2.500 et P = 4.850.

Rappelons qu'en absence de chauffage, de faibles concentrations d'ions alcalins ou alcalino-terreux n'entraînent pas la formation d'agrégats décelables par nos techniques. Par contre, l'adjonction d'ions trivalents ou tétravalents (4) provoque la formation de grosses particules qui ne sont plus des bâtonnets allongés, mais des agrégats globulaires dont le diamètre moyen varie entre 1.000 et 1.500 A°.

Précipitation par écoulement et turbidité dynamique.

Sans entrer ici dans le détail, rappelons également que dans certaines conditions, l'écoulement de nos suspensions provoque l'accollement latéral des bâtonnets. Selon la taille et la durée de vie moyenne des agrégats ainsi formés (4, 10), la solution peut précipiter sous l'effet de l'écoulement ou bien devenir simplement trouble à partir d'un certain gradient de vitesse, cette turbidité pouvant être définitive ou temporaire ; dans ce dernier cas, la solution redevient transparente dès qu'elle est à nouveau au repos.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. F. Foster et E. G. Samsa. — *Science* **112** (1950), 473.
(2) M. Joly et E. Barbu. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **31** (1949), 1642.

(3) E. Barbu et M. Joly. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **32** (1950), 116.
(4) M. Joly et E. Barbu. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **32,** (1950), 908.
(5) M. P. Jaggi et D. F. Waugh. — *Federation Proceedings*, 9 (1950), 66.
(6) E. Guth. — *K. Z.*, **74** (1936), 147 et **75** (1936), 5.
(7) E. Guth, O. Gold et R. Simha. — *K. Z.*, **74** (1936), 266.
(8) M. Joly. — *Trans. Farad. Soc.* (à paraître).
(9) M. Joly. — *J. de Phys.* (à paraître).
(10) M. Joly. — *Biochem. et Biophys. Acta* (à paraître).
(11) M. Joly. — *J. de Chim. Phys.* (sous presse).
(12) M. Joly. — *K. Z.*, **115** (1950), **83**.
(13) H. A. Scheraga, J. T. Edsall et J. O. Gadd. — Double refraction of flow and the dimensions of large asymetrical molecules (1949).
(14) E. Fredericq. — *Bull. Soc. Chim. Belges*, **56** (1947), 223.
(15) A. Kleczkowski. — *Bioch. J.*, **44** (1949), 573.

HYDROLYSE DE LA LIAISON PEPTIDIQUE

par P. DESNUELLE
Laboratoire de Chimie Biologique et des Corps Gras,
Faculté des Sciences, Marseille.

RÉSUMÉ

L'auteur rappelle tout d'abord que la théorie dite « peptidique » selon laquelle les protéines seraient constituées de « restes » d'amino-acides reliés par des liaisons peptidiques (-CO-NH- : amides substitués) si elle n'a pas encore reçu une consécration expérimentale définitive, n'en est pas moins la seule qui, à l'heure actuelle, soit d'accord avec toutes les observations. Ces « restes » se trouvent les uns à côté des autres le long de chaînes peptidiques qui peuvent être ouvertes (globine, insuline, β lactoglobuline, etc.) ou fermées (ovalbumine). Aucune ramification n'a encore été mise en évidence.

La rupture des liaisons peptidiques par hydrolyse acide, alcaline ou enzymatique représente le moyen le plus courant pour dégrader les protéines. Quand on veut déterminer l'ordre des « restes » le long d'une chaîne, il faut que l'hydrolyse soit partielle afin que les peptides résultants aient conservé une part de la structure initiale.

Tout traitement mathématique de l'hydrolyse protéique semble à l'heure actuelle impossible car (a) les protéines contiennent généralement plus de 100 « restes », (b) chaque liaison, reliant des « restes » différents, manifeste un comportement différent et (c) la structure peptidique varie continuellement pendant l'hydrolyse. On doit donc se contenter des observations expérimentales. Ces observations sont difficiles car le nombre de peptides qui prennent naissance pendant l'hydrolyse est très élevé. La complexité des mélanges est maximum tout de suite après le début de l'hydrolyse, puis elle diminue progressivement jusqu'à la fin (20 amino-acides différents environ). Si l'on emploie des moyens d'hydrolyse non-spécifique, il faut donc pousser l'hydrolyse très loin pour que le mélange soit susceptible d'être analysé.

Une autre solution consiste à rechercher une hydrolyse spécifique. Un calcul simple montre que le degré de spécificité doit être grand (100 environ) pour qu'un bénéfice quelconque puisse être tiré d'une telle hydrolyse. Pour terminer, l'auteur passe en revue diverses hydrolyses spécifiques : celle des liaisons sérine et thréonine dans les acides concentrés et froids, celle des liaisons de l'acide aspartique dans les acides dilués, les hydrolyses catalysées par des anions à longue chaîne aliphatique, la rupture des noyaux aromatiques par irradiation, etc...

Une discussion détaillée de ces conceptions se trouvera dans le livre *The Proteins*, en cours d'édition chez Academic Press.

ÉTUDE CHIMIQUE DE LA STRUCTURE DES PROTÉINES

par Cl. FROMAGEOT
Laboratoire de Chimie Biologique, Paris,

RÉSUMÉ

Le travail en question a fait l'objet, en partie, d'une publication dans *Biochim. Biophys. Acta* 6, 283, 1950.

La méthode préconisée consiste à traiter la protéine étudiée par l'hydrure double de lithium et d'aluminium, au sein de N-éthyl-morpholine, de sorte que seuls les groupes carboxyliques libres soient réduits en groupes alcools primaires. L'identification des aminoalcools primaires ainsi obtenus se fait, après hydrolyse de la protéine traitée, puis extraction de ces aminoalcools, par chromatographie sur papier ; leur détermination quantitative se fait par dosage au moyen de l'acide periodique.

Appliquée à l'insuline, cette méthode a montré que, dans la molécule élémentaire d'insuline de poids moléculaire voisin de 12.000, deux molécules de glycocolle et deux molécules d'alanine ont leurs groupes carboxyliques libres.

Les valeurs des R_F de quinze aminoalcools dans divers solvants ont été déterminées.

L'INTERPRÉTATION ENTRE LES COLORANTS ET LES PROTÉINES

par Gérald OSTER
Laboratoire de Biologie Physico-Chimique, PARIS

RÉSUMÉ

Le spectre des fluorescéines anioniques (uranine, éosine, érythrosine et rose bengale) est modifié en présence de petites quantités de sérumalbumine.

Par cette méthode d'altération du spectre, la liaison relative de ces colorants à la sérumalbumine a été déterminée cette liaison augmente avec le nombre d'atomes polarisables des molécules de colorants faisant suggérer que la liaison est due, en partie, à des forces de VAN DER WAALS.

L'altération du spectre décroît avec le pH au voisinage de pH 9, les résultats suivent la courbe de titrage des groupes aminés libres amenant à penser que la lysine joue un rôle dans cette liaison.

Par des expériences de dialyse à pH 7,0, l'énergie libre de liaison du rose bengale à la sérumalbumine est déterminée égale à 6,4 kilocalories par molécule-gramme et le nombre total de sites disponibles pour la liaison sur la protéine est 14.

L'ovalbumine native, la chymotrypsine, le virus de la mosaïque du tabac d'autre part ne modifient pas le spectre des colorants ; la chymotrypsine ne montre cet effet que légèrement. Cependant, si on dénature par la chaleur ces protéines, elles provoquent alors une altération marquée du spectre indiquant que des groupes nouveaux (déjà accessibles avec la sérumalbumine native) sont libérés dans le processus de dénaturation. Le polyvinyl amine montre aussi cet effet : toutes ces substances montrent un effet décroissant au pH voisin de 9 semblable à celui obtenu avec la sérumalbumine. L'ovalbumine dénaturée perd son effet en présence de la chymotrypsine native à pH 7,0. Ceci donne une méthode très simple d'étudier les cinétiques des digestions protéolytiques.

La liaison de ces colorants aux protéines dénaturées explique probablement le mécanisme de « fixation » utilisé en cytologie avec les colorations par les colorants anioniques.

Mémoire paru dans le *Journal de Chimie-Physique,* 48, n°s 5-6, 217-20 (1951).

EMPLOI DE MÉTHODES IMMUNOCHIMIQUES DANS L'ÉTUDE DES PROTÉIDES

par Pierre GRABAR
(Service de Chimie Microbienne, Institut Pasteur, Paris)

(Rapport présenté au Colloque des Hauts-Polymères, le 7-4-1951)

Les méthodes physiques ou chimiques classiques ne permettent que dans quelques cas spéciaux de caractériser la présence d'une faible quantité d'un protéide défini dans un mélange ou de l'y doser avec précision. Ainsi, même l'électrophorèse ne décèle généralement pas une impureté correspondant à 3, voire même 5 pour cent du produit étudié.

Aussi croyons-nous utile de résumer brièvement les possibilités que présente dans ce domaine l'emploi de méthodes immunochimiques, dont on connaît depuis longtemps l'étroite spécificité, mais qui sont encore rarement appliquées à l'étude des protéides. Or, l'introduction de méthodes immunochimiques précises, surtout depuis les travaux de HEIDELBERGER et KENDALL, permet actuellement d'utiliser ce réactif précieux, que sont les anticorps, dans de nombreuses recherches.

Les anticorps ont été isolés à l'état pur et on a constaté qu'ils possèdent les propriétés générales des globulines du sérum. Leur caractéristique essentielle est, par définition, de réagir spécifiquement avec l'antigène homologue, c'est-à-dire la substance qui a provoqué leur formation dans l'organisme animal. Presque tous les protéides, et en tous cas, les protéides globulaires, sont des antigènes, c'est-à-dire qu'introduits par voie parentérale à un animal (d'une espèce différente de celle dont provient le protéide), ils provoquent la formation d'anticorps. Les deux caractères essentiels de tout ce système sont : 1) les anticorps réagissent avec les antigènes correspondants et 2) cette réaction est spécifique.

On sait, depuis LANDSTEINER, que la spécificité est due à la présence de groupements chimiques définis dans la constitution de l'antigène et de leur disposition spatiale. On peut donc, *à priori*, admettre que les antigènes de nature protéique possèdent une grande spécificité, vu la complexité de leur structure. Cependant, on connaît des cas de réactions croisées (par exemple avec les ovalbumines de divers oiseaux), mais les antigènes hétérologues donnent toujours des réactions plus faibles.

Beaucoup de techniques de mise en évidence d'une réaction antigène-anticorps ont été décrites ; certaines de ces réactions ne sont décelables que par des moyens indirectes. Nous ne parlerons ici que de la réaction dite de « précipitation spécifique » (*), qui se traduit par l'apparition de complexes antigène-anticorps insolubles et qui a été soigneusement étudiée, surtout par HEIDELBERGER et ses collaborateurs [6, 7].

Voici, brièvement résumée, la technique classique : on place un volume défini d'immunsérum dans une série de petits tubes à essais, puis, on ajoute des quantités croissantes d'un tube à l'autre, de solution d'antigène. On constate alors que la quantité de précipité croît, d'abord, atteint un maximum, puis décroît. Si on dose, par un procédé quelconque (par exemple, l'N total ou l'opacité) la quantité de précipité ainsi formé, on peut construire, en fonction de la quantité d'antigène employée, une courbe, dite « courbe de précipitation » (fig. 1 A). L'examen des liquides surnageant le précipité spécifique permet de distinguer trois zones : zone d'excès d'anticorps ; zone d'équivalence, zone d'excès d'antigène (ou

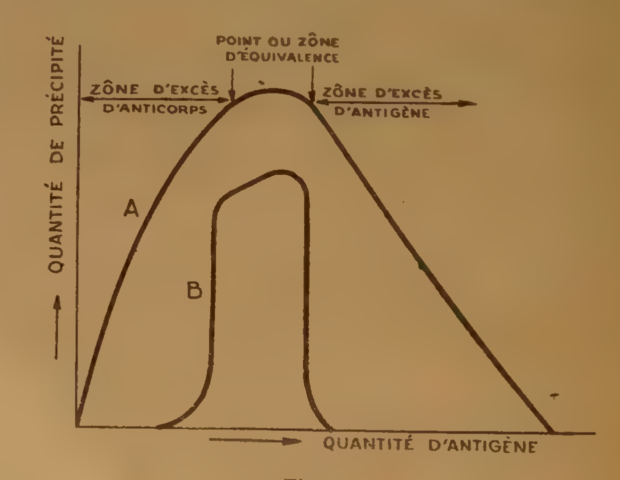


Fig. 1.

(*) D'autres méthodes, souvent même plus sensibles, peuvent rendre également des services appréciables, mais leurs applications ont été moins étudiées.

d'inhibition), d'après les réactions que présentent les liquides surnageant lorsqu'on les additionne d'antigène ou d'anticorps (précipité avec l'un ou avec l'autre).

Connaissant les quantités d'antigène que l'on a utilisé dans chaque cas, on peut calculer les rapports entre la quantité d'anticorps précipité et la quantité d'antigène employé (et ceci plus facilement dans la zone d'excès d'anticorps, puisque dans la zone d'inhibition une partie de l'antigène reste sous forme de complexes solubles dans le liquide surnageant le précipité spécifique). On constate alors que ces rapports, élevés pour le début de la courbe, décroissent ensuite. Ainsi les composés insolubles formés n'ont pas la même composition, mais dépendent des quantités des deux produits mis en présence. On en a déduit la notion de multivalence des antigènes et, peut-être, des anticorps (*).

Des équations, basées sur la loi d'action des masses, ont été établies ([6], [7]) ; les résultats expérimentaux cadrent assez bien dans la zone d'excès d'anticorps avec ces équations lorsque l'antigène est pur. Ces équations, ainsi que la connaissance de la composition des complexes formés au point d'équivalence, permettent de faire des comparaisons soit entre des sérums, soit entre des antigènes différents. Connaissant les masses moléculaires des antigènes et des anticorps, on peut établir des formules empiriques des complexes précipités ([6]). Inversement, la valeur du rapport $\frac{\text{Anticorps}}{\text{Antigène}}$ au point d'équivalence peut fournir un renseignement sur la dimension de l'antigène : plus ce rapport est faible, plus la M est grande ([1]).

Tout ce qui précède se rapporte aux anticorps du lapin, qui sont les mieux connus, et de ceux des autres animaux déjà étudiés. Cependant, certains anticorps du cheval et, notamment, les antitoxines (diphtérique, tétanique, etc.) et au moins certains autres antiprotéides (anti-ovalbumine, anti-sérumalbumine humaine) donnent des courbes différentes. Ces courbes sont caractérisées par une zone d'inhibition également en présence d'excès d'anticorps. Il n'y a qu'une zone relativement étroite où il se forme des complexes insolubles (fig. 1, B).

Ces quelques considérations nous permettent d'envisager maintenant l'utilisation des « courbes de précipitation » dans l'étude des protéides. En voici des exemples :

(*) Pour certains auteurs, les anticorps ne seraient que monovalents. Mais ce point, encore en discussion, n'a pas de grande importance pour ce qui suit.

1) Lorsqu'on a affaire à *un antigène très pur*, la courbe a une allure régulière et on a une zone (éventuellement très restreinte) d'équivalence où le liquide surnageant ne précipite ni avec l'antigène ni avec le sérum. De plus, les rapports $\frac{\text{Anticorps précipité}}{\text{Antigène utilisé}}$ (dans la zone d'excès d'anticorps) sont disposés sur une droite, si on les fait figurer sur un graphique en fonction des quantités d'antigène utilisées. Si, par contre, on n'obtient pas une droite, ou, cas plus fréquent, si on n'observe pas une zone d'équivalence franche, c'est-à-dire, si des surnageants précipitent aussi bien avec l'antigène qu'avec le sérum, cela prouve que la préparation contient des impuretés. Pour Cohn et Pappenheimer ([2]) si la courbe dans la zone d'excès d'antigène ne décroît pas rapidement, l'antigène contient des impuretés. Cependant, ce cas ne doit pas être généralisé, car le tracé de la courbe dans cette zone est fonction de la solubilité des complexes formés qui peut être variable et dépend de la solubilité de l'antigène. Mais dans tous les cas, si on a affaire à une substance pure et homogène, le tracé doit être régulier.

2) Une autre possibilité intéressante que nous offrent ces « courbes de précipitation », c'est le dosage d'un protéide dans un mélange. Il faut pour cela, naturellement, posséder une préparation pure de ce protéide. Elle doit servir d'une part pour les injections aux animaux en vue de l'obtention de l'immunsérum et, d'autre part, pour établir une « courbe de précipitation » qui servira d'étalon. Si le sérum ne contient que des anticorps réagissant avec le protéide en question, il est évident qu'en utilisant la solution à doser et en se rapportant ensuite à la courbe-étalon, on peut déterminer sa teneur en ce protéide. On choisit les concentrations de manière à se trouver sur la partie montante de la courbe (zone d'excès d'anticorps).

Cependant, puisque des traces de certains antigènes sont souvent suffisantes pour provoquer la formation de quantités appréciables d'anticorps, il arrive souvent que le sérum utilisé contient à côté des anticorps envers le protéide étudié des anticorps envers des impuretés. Dans ce cas, il est préférable d'éliminer ces derniers en les absorbants avec les impuretés en question.

3) Les « courbes de précipitation » peuvent aussi servir lorsqu'on veut suivre des modifications d'une molécule protéique (dégradation, dénaturation, blocage de groupements). Dans ce cas aussi, on utilise une courbe-étalon, obtenue avec le protéide initial pur. On établit ensuite des courbes avec les produits à étudier. Ici, plusieurs cas peuvent se présenter, sans parler de celui où le produit a été modifié à un tel point qu'il ne réagit plus du tout avec les anti-

corps envers le produit initial. Dans certains cas, les courbes sont simplement plus étalées, comme si le produit se trouvait en solution plus diluée. Ceci peut signifier ou bien qu'une partie du produit ne réagit plus du tout, tandis que le reste réagit comme le produit initial, ou bien qu'une partie des groupements spécifiques sur chaque molécule ne réagit plus et que de ce fait il faut une plus grande quantité de produit pour précipiter la même quantité d'anticorps.

Dans d'autres cas, les courbes ont un tracé moins élevé. Elles sont du même type que celles données par des réactions, dites « croisées ». On sait, dans ce cas, qu'une partie seulement des anticorps présents dans le sérum réagit avec la substance hétérologue, car un sérum épuisé par l'antigène hétérologue précipite encore avec l'antigène homologue. Le sérum contient donc certains anticorps qui sont plus strictement spécifiques. Plusieurs auteurs ont utilisé cette méthode.

Voici, à titre d'exemple, les courbes que l'on obtient avec l'ovalbumine (OV) et la plaqualbumine (PlA) qui en dérive (fig. 2). La perte de quelques

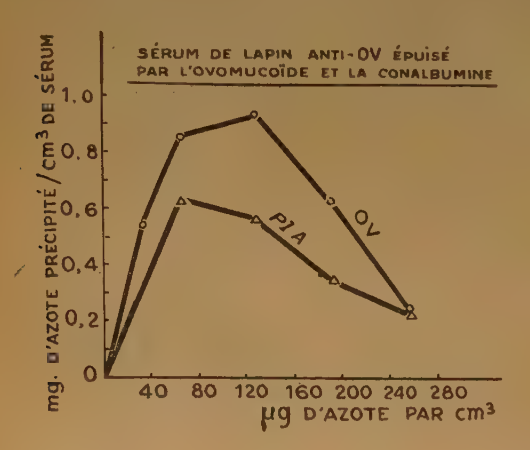


Fig. 2.

six acides aminés subie par la mol. d'OV lors de cette transformation, se traduit par une courbe de précipitation différente. Par contre, le sérum anti-Pl A ne distingue pas cette dernière de l'OV, ce qui prouve que la transformation de l'OV en PlA n'est pas accompagnée d'une modification de la structure essentielle de la molécule ([4]).

4) L'interprétation des courbes de précipitation obtenues avec des systèmes plus compliqués, c'est-à-dire avec un mélange de plusieurs antigènes et des immunsérums correspondants est assez difficile. Cependant, si l'on possède des préparations pures des différents constituants du mélange, on arrive à préciser certains points. Des essais de ce genre ont été tentés, par exemple, avec le blanc d'œuf (BIO) ([4] ; [5] ; [14]). La courbe de précipitation du sérum anti-BIO par le BIO total commence à baisser (fig. 3)

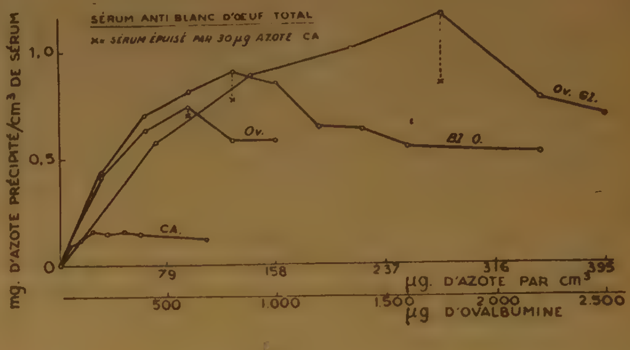


Fig. 3.

lorsque la courbe des ovoglobulines (OVGl) monte encore ; ceci est dû à ce que l'OV qui forme la majeure partie de la courbe du BIO est déjà en excès lorsque les OVGl interviennent. Tandis que dans la fraction brute des OVGl (qui contenait, d'après l'analyse immunochimique, encore près de 50 % d'OV) il n'y a pas assez d'OV pour faire baisser la courbe avant le maximum de précipitation des globulines ([4]). La même figure permet de se rendre compte des quantités relatives d'anticorps réagissant avec les constituants purifiés du BIO, ovalbumine et conalbumine (CA), et de l'effet produit par l'épuisement du sérum par cette dernière. Notons enfin que le tracé des courbes dans les zones d'excès d'antigène indique la présence d'impuretés.

Ainsi, l'emploi des courbes de précipitation spécifique permet d'obtenir un certain nombre de renseignements (*). Ils peuvent être complétés par l'utilisation de méthodes qualitatives.

Depuis longtemps déjà, une des épreuves les plus employées en immunologie est l'épreuve du disque (ring-test). Pour l'effectuer, on superpose dans un tube étroit une solution d'antigène à l'immunsérum. Il se forme, après quelque temps, un précipité à l'interface. Pour éviter des mélanges, plusieurs auteurs ont utilisé des milieux gélifiés et ont parfois observé la formation de plusieurs stries. Ces images ont été même comparées à des anneaux de Liesegang. Il y a quelques années, Oudin a pu prouver qu'il ne s'agit pas d'anneaux de Liesegang et que le nombre de stries de précipité est au moins égal au nombre de systèmes antigène-anticorps présents.

(*) Le lecteur trouvera d'autres exemples dans la revue générale écrite par Treffers ([12]) et dans les revues sur l'immunochimie des *Ann. Rev. of Biochemistry*.

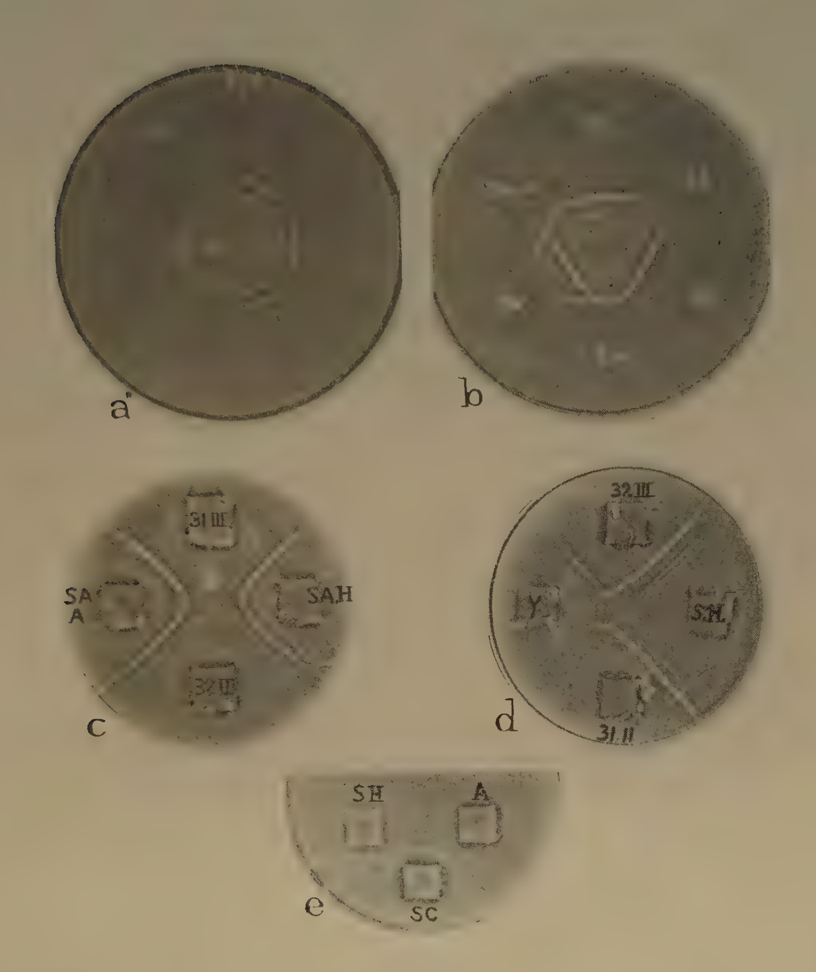


Fig. 5.

Cette méthode permet donc de dénombrer les antigènes dans un mélange en utilisant des tubes étroits dans lesquels on superpose une solution d'antigène au sérum gélifié par de la gélose ([11]).

Plus récemment, OUCHTERLONY ([10]), partant du même principe, c'est-à-dire de la précipitation spécifique en milieu gélifié, a décrit une autre technique. Il emploie des plaques de gélose dans des boîtes de PÉTRI et place ses réactifs dans des trous moulés dans la gélose. Ce système permet la comparaison de deux ou plusieurs solutions antigéniques sur la même plaque ([5, 8]). Trois images caractéristiques peuvent être obtenues : identité des antigènes ; réactions indépendantes et réaction partielle ou croisée (fig. 4). De plus, lorsqu'il y a plusieurs systèmes précipitants, on obtiendra plusieurs stries.

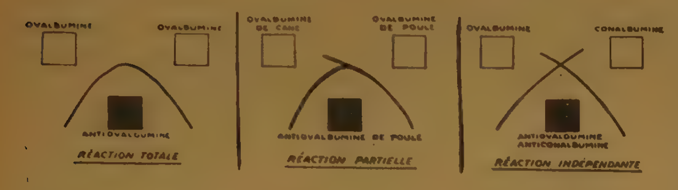


Fig. 4.

Les aspects théoriques de la question, comme par exemple, la diffusion des réactifs dans le gel, l'influence des concentrations en réactifs, l'action de la température ont été étudiés par OUDIN, par OUCHTERLONY, et plus récemment par BECKER, MUNOZ, LAPRESLE et LEBEAU ([9, 10, 11]).

Les renseignements que l'on peut tirer de l'emploi de ces méthodes peuvent se résumer ainsi :

1) On peut *dénombrer* les antigènes dans un mélange. Ainsi OUDIN a trouvé que le sérum sanguin contient au moins neuf constituants antigéniques différents ([11]) et Mme KAMINSKI et OUCHTERLONY ([5 ; 8]) ont trouvé que le blanc d'œuf de poule en contient au moins une dizaine, ce qui dépasse le nombre de constituants identifiés généralement par d'autres méthodes.

2) On peut aussi *éprouver la pureté* ou l'homogénéité d'une préparation. En effet, à condition d'utiliser un sérum riche en anticorps, on peut déceler même des traces d'impuretés. Ainsi, par exemple, l'ovalbumine purifiée par six cristallisations successives contient encore trois impuretés antigéniques ; de même, la conalbumine ([8]) ; le lysozyme cristallisé contient aussi un deuxième antigène ([14]).

3) On peut enfin *comparer* des mélanges de plusieurs protéides ou *identifier* un protéide dans un mélange, tout simplement en disposant dans les trous d'une plaque de gélose, à côté du mélange, des solutions purifiées des divers constituants présumés. La figure 5 reproduit des photographies de plaques obtenues, avec des systèmes précipitants différents, par Mme KAMINSKI et P. BURTIN (*).

En *a*, on a placé dans la cuvette du milieu un sérum de lapin anti-ovoglobuline et dans tous les six trous de la périférie la même solution de l'antigène homologue, ce qui a donné une image parfaitement symétrique montrant au moins quatre systèmes précipitants. En *b* : le trou du milieu contenait un mélange d'un sérum de lapin anti-ovalbumine et d'un sérum de cheval anti-sérumalbumine humaine ; trois des cuvettes périfériques contenaient de l'ovalbumine et les trois autres de la sérumalbumine ; on voit que les stries des précipités sont indépendantes et se croisent ; on voit aussi que parallèlement aux stries de l'OV, il y a un précipité dû à une des impuretés de la préparation. En *c* et en *d*, deux cuvettes contenaient des immunsérums de cheval anti-sérumalbumine humaine (31.II ; 31 III, 32.II et 32 III) tandis que les autres deux trous contenaient en *c* deux préparations différentes de sérumalbumine purifiée industriellement ; on voit que ces deux produits sont analogues sinon identiques et qu'ils contiennent la même impureté. En *d* un des trous latéraux contenait un sérum humain normal et l'autre une préparation purifiée de γ-globuline qui contenait environ 15 % de β-globuline (d'après les résultats de l'électrophorèse (**)). Enfin, en *e* on voit qu'un sérum de cheval anti-sérumalbumine contient, lorsqu'on le fait réagir avec du sérum total (SH) un grand nombre d'anticorps envers différents constituants de ce sérum ; l'autre cuvette contenait de la sérumalbumine (A), ce qui peut servir pour identifier les stries correspondantes à la sérumalbumine et à son impureté parmi les nombreuses stries formées par le sérum total.

Pour le moment ces méthodes sont surtout qualitatives. On peut cependant obtenir une certaine appréciation quantitative grossière en plaçant, par exemple, dans une des cuvettes la solution de titre inconnu et dans les autres des solutions de titres différents et connus. Mais nous croyons que l'association des méthodes qualitatives et quantitatives que nous avons passées en revue permet actuellement déjà de nombreuses études sur des protéides ; ces méthodes offrent en effet de multiples possibilités par leur simplicité, leur précision, leur spécificité et leur sensibilité.

(*) Ces recherches feront l'objet d'une autre publication.
(**) Ce produit nous a été obligeamment fourni par M. ARDRY.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Boyd W. C. et Hooker S. B. — *J. Gener. Physiol.*, 1939, **22,** 281.

(2) Cohn M. et Pappenheimer A. M. jr. — *J. Immunol.*, 1949, **63,** 291.

(3) Cohn M., Wetter L. R. et Deutsch H. — *J. Immunol.*, 1949, **61,** 283.

(4) Grabar P. et Kaminski M. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1949, **31,** 684 et 1950, **32,** 620.

(5) Grabar P., Kaminski M. et Ouchterlony O. — *C. R. du Congrès Intern. de Microbiol. de Rio de Janeiro*, août 1950 (en impression).

(6) Heidelberger M. — *Chemical Reviews*, 1939, **24,** 323-43.

(7) Heidelberger M. et Kendall F. E. — *J. Exper. Med.*, 1935, **61,** 559 et 563 et **62,** 467 et 697.

(8) Kaminski M. et Ouchterlony O. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1951 (en impression).

(9) Munoz J. et Becker E. L. — *J. Immunol.*, 1950, **65,** 47 ; Becker E. L., Munoz J., Lapresle Cl. et Lebeau L. (en impression).

(10) Ouchterlony O. — *Arkiv. Kemi, Mineral., Geol.*, B, 1948, **25,** 14 ; *Acta Path. Microbiol. Scand.*, 1948, **25,** 186-91 ; *Lancet*, 1949, **256,** 346-48.

(11) Oudin J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **222,** 115 et 1949, **228,** 1890 ; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1947, **29,** 140 ; *Ann. Inst. Pasteur*, 1948, **75,** 30.

(12) Treffers H. P. — *Adv. Prot. Chem.*, 1944, **1,** 70-115.

(13) Treffers H. P., Moore D. et Heidelberger M. — *J. Exper. Med.*, 1942, **75,** 135.

(14) Wetter L. R. — *Thèse de Doctorat.* Université de New-York, 1951.

INDIVIDUALISATION ET CARACTÉRISATION DES CONSTITUANTS PROTÉIQUES DU SÉRUM PAR LA MÉTHODE DES COURBES DE RELARGAGE

par Y. DERRIEN, G. LAURENT et J. REYNAUD
Laboratoire de Chimie biologique et de Pharmacie
Faculté de Médecine, Marseille.

I. — INTRODUCTION

L'individualisation des constituants d'un mélange protéique par l'établissement de leur courbe de solubilité dans des milieux de concentration croissante en sel (courbes de relargage) a fait l'objet de recherches auxquelles l'un de nous s'est particulièrement attaché, en collaboration avec J. Roche ([1], [2], [3], [4], [5], [6]), et dont l'application au sérum s'est développée depuis 1944 ([7], [8], [9], [10]). Cette méthode est basée sur des données établies notamment pas Sörensen et par Cohn et ses collaborateurs, dont nous rappellerons brièvement l'essentiel (*).

Lorsque des protéines sont progressivement précipitées de leur solution par addition de cette dernière à des milieux de teneur croissante en sel, il s'établit, après un certain temps, un équilibre entre les phases protéiques dissoutes et précipitées dans chacun de ces mélanges. La quantité de protéines demeurant alors en solution dépend de la nature et de la concentration du sel, de la nature et de la concentration des protéines, de la température et du pH.

Aussi, l'étude de la variation de la solubilité des protéines en fonction de la teneur de leur solution en un sel donné doit-elle être entreprise à concentration protéique, température et pH constants. Dans ces conditions, le logarithme de la solubilité (S) d'une protéine pure monodispersée est une fonction linéaire de la concentration saline (C). Elle est définie par la relation : $\log S = \beta' - K'_s C$, établie sur des bases théoriques par Cohn en 1925 ([12]), et dans laquelle la constante de relargage K'_s est caractéristique de la protéine étudiée pour un sel neutre donné, β' exprimant par ailleurs l'influence du pH et de la température sur la valeur de log S (Sörensen, Green, Morgan, Florkin, Roche, Derrien et leurs collaborateurs). En d'autres termes, la variation de S est une fonction continue de C dont la représentation graphique est une courbe exponentielle.

Il n'en est plus de même dans le cas d'un mélange protéique, qu'il soit naturel (par exemple les protéines sériques, voir figures 1 et 2) ou artificiel ([13]), et dans celui d'une protéine paucidispersée tel que l'hémocyanine d'Helix pomatia ([14]). On constate alors que la courbe représentative de la fonction : S = f (C), est formée par une succession de segments séparés par des points anguleux traduisant chacun la formation d'une nouvelle phase solide de solubilité particulière.

Le principe de l'établissement de ces courbes est simple, mais la mise en évidence reproductible de leurs accidents exige un très grand soin technique et des conditions expérimentales rigoureusement contrôlées et standardisées. Le mode opératoire qui nous a permis d'atteindre ce but a été réglé et récemment décrit en détails par l'un de nous ([15]). En bref, cette méthode comporte l'utilisation d'un mélange équimoléculaire de phosphates mono- et dipotassique 3,5 M, pH = 6,5, comme solution relargante (*) et un temps d'équilibration de 16 heures à 24° des divers mélanges expérimentaux renfermant, à concentration en protéines constante (de l'ordre de 1 mg. d'azote protéique par cm³), des volumes croissants de la solution saline stock. Les protéines demeurant alors en solution dans ces divers milieux sont dosées par microkjeldahl. Les résultats obtenus ne doivent pas être entachés d'une erreur relative supérieure à ± 0,5 % et font l'objet d'une représentation graphique.

Dans des conditions expérimentales par ailleurs identiques, le nombre des accidents que peuvent présenter ces courbes dépend évidemment de la *sensibilité* de la méthode, c'est-à-dire de l'intervalle choisi pour l'établissement de la gamme des concentrations salines auxquelles les déterminations de

(*) On trouvera l'historique et l'exposé des théories proposées pour l'interprétation de l'action des sels sur la solubilité des protéines dans « Proteins, Amino acids and Peptides », de E. J. Cohn et J. T. Edsall ([11]).

(*) Cette solution, douée d'un pouvoir tampon élevé, assure en outre la constance du pH des divers milieux expérimentaux ([16]).

solubilité sont effectuées. C'est ainsi que pour un intervalle égal à 1,2 (concentrations exprimées en % en volume de solution équimoléculaire de phosphates mono- et dipotassique 3,5 M), le nombre des groupes de constituants de solubilité différente individualisés varie de 18 à 22 selon les sérums étudiés *(technique de routine* (10)*)* ; le resserrement des concentrations salines en une gamme d'intervalle égale à 0,1 permet de dissocier ces groupes en leurs constituants dont le nombre total varie de 30 à 36 suivant les cas *(technique fine de recherche* (8, 10)*)*. Dans ces dernières conditions, le « pouvoir de résolution maximum » de la méthode paraît être atteint, car l'abaissement de la raison à 0,25 n'a pour effet que de confirmer, avec une meilleure définition, les résultats précédents. Cette technique fine est très laborieuse ; elle exige une quantité relativement importante de matériel (environ 150 cm³ de sérum) et, par ailleurs, l'identification des protéines qu'elle permet d'individualiser n'a pas encore pu être entreprise.

Tel n'est pas le cas de la « technique de routine » dont la mise en œuvre, beaucoup plus rapide et moins délicate ne nécessite que 30-40 cm³ de sérum. Elle nous a déjà permis d'établir un nombre considérable de documents, la plupart inédits, sur la comparaison des protéines sériques humaines (normales et pathologiques) et de diverses origines animales, sur leur fractionnement rationnel (9, 10) et sur un premier essai de corrélation entre les diagrammes d'électrophorèse et les courbes de relargage du sérum de cheval (17).

Dans l'ensemble de nos recherches, nous nous sommes souvent heurtés à la difficulté de reproduire sur des figures les courbes : S = f (C), à une échelle permettant d'apprécier à la fois la réalité de leurs accidents et leur exactitude. Tel est en particulier le cas des courbes de relargage des protéines sériques. L'analyse de plusieurs centaines de ces courbes nous a démontré que leur exactitude et leur reproductibilité permettait de mettre en évidence leurs discontinuités par l'établissement de leur courbe dérivée : $-\left(\frac{\Delta S}{\Delta C}\right). i = f'(C)$, où i = intervalle des concentrations salines dans une zone particulière, ou dans la totalité du graphique (*) (10).

Ce mode de représentation conserve toute son objectivité sur des reproductions de format réduit. Il est cependant passible de critiques car sa précision est nécessairement inférieure à celles des courbes : S = f (C), en raison des petits intervalles de concentration saline choisis. Aussi l'*individualité* des phases protéiques de solubilité différente dont les maxima de ces courbes traduisent la précipitation peut-elle être discutée. Il en est de même du principe de leur *caractérisation*, par la position de leur maximum de précipitation sur l'échelle des concentrations salines — aussi bien dans un mélange protéique naturel que dans ses fractions — qui est à la base de la méthode utilisée par Roche, Derrien et leurs collaborateurs, pour contrôler l'efficacité de la précipitation fractionnée des constituants d'un tel mélange (2, 4, 10, 11). Ce principe peut susciter des objections basées sur l'observation d'interactions, s'exerçant dans certains cas entre ces derniers et susceptibles d'en modifier les caractères de solubilité (11, 18).

Aussi nous a-t-il paru utile de rapporter, dans cet exposé, des données expérimentales de divers ordres justifiant la représentation des résultats de la *méthode de routine*, sous forme de courbes dérivées et démontrant que les aptitudes de cette méthode à individualiser et à caractériser les constituants protéiques (*) du sérum, sont au moins comparables à celles de l'électrophorèse.

II. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Tous les graphiques reproduits sur les figures illustrant cet exposé ont été établis à l'aide de la *technique de routine* dans les conditions standardisées suivantes : solution stock relargante = mélange équimoléculaire de phosphates mono- et dipotassique 3,5 M ; pH = 6,5 ; concentrations salines exprimées en %, en volume, de la solution stock ; intervalle des concentrations salines = 1,2 ; temps d'équilibration = 16 heures à 24° ± 0,1° ; concentration en N protéique = 1,0 — 1,2 mgr. par cm³ pour les sérums (soit une dilution au dixième des sérums normaux) et 0,5 — 0,6 mgr par cm³ pour les fractions protéiques isolées de ces derniers. Enfin, pour assurer une meilleure comparabilité de leur représentation, les courbes de relargage des protéines sériques et plasmatiques ont toutes été recalculées sur la base standard d'une dilution au dixième de ces dernières.

A. — Réalité et reproductibilité des accidents présentés par les courbes de relargage des protéines sériques et plasmatiques.

Un exemple de la reproductibilité des graphiques ainsi établis est fourni par la comparaison des

(*) L'introduction de cette valeur a pour objet de standardiser la représentation graphique et d'assurer, ainsi, la comparabilité des courbes.

(*) Adoptant la terminologie utilisée pour l'expression des résultats de l'électrophorèse et de l'ultracentrifugation nous désignerons sous le terme de « constituants » les fractions protéiques individualisées par la *méthode de routine*.

figures 1 et 2 correspondant l'une et l'autre au même sérum de bœuf, dont les protéines ont été étudiées, d'une part, en relargage (fig. 1) et, d'autre part, en redissolution de précipité (fig. 2). L'équilibre atteint à chaque concentration saline, entre les phases protéiques dissoutes et précipitées, est pratiquement identique dans les deux cas. L'observation constante de faits de cet ordre au cours de plusieurs années de recherches, nous a conduit à admettre que la précision relative de nos séries de déterminations expérimentales, était suffisante pour nous autoriser à faire passer le tracé des courbes représentatives *par* les points figuratifs. La reproductibilité des accidents qui se manifestent sur ces tracés s'observe aussi bien sur les courbes : S = f (C) (fig. 1 A et 2 A) que sur les courbes dérivées (fig. 1 B et 2 B). Ceci justifie l'emploi de ces dernières, tout au moins à des fins qualitatives. Il ressort en outre de l'examen de ces figures que la représentation des résultats expérimentaux sous forme de courbe dérivée est celle qui permet la meilleure individualisation des constituants protéiques de solubilité différente en objectivant par des clochers leur maximum de précipitation. Analogues aux diagrammes d'életrophorèse et d'ultracentrifugation, ces graphique sont de lecture plus facile que les courbes : S = f (C). Ils permettent de préciser la position des points anguleux de ces dernières qui, en revanche, se prêtent mieux aux déterminations quantitatives (quantité de protéine précipitée entre deux points de rebroussement consécutifs).

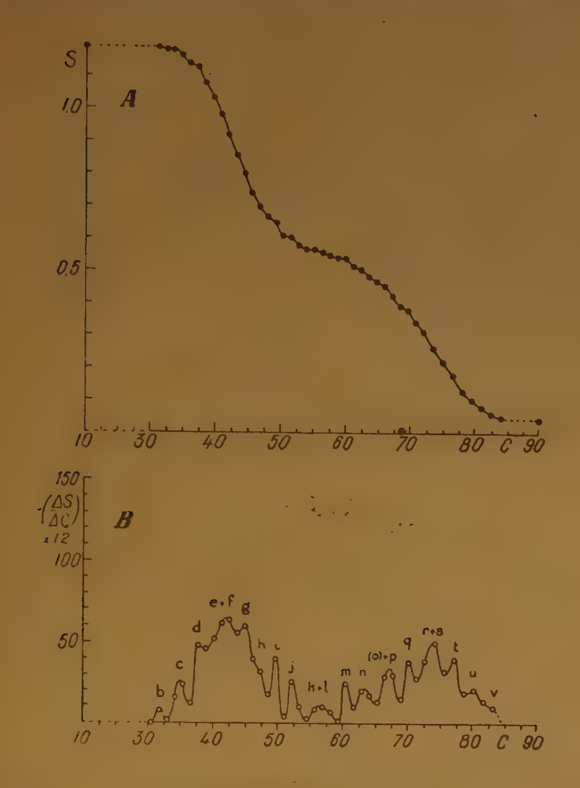


Figure 1. — A : Variation de la solubilité *(relargage)* des constituants protéiques d'un sérum de bœuf en fonction de la concentration en mélange équimoléculaire de phosphates mono- et dipotassique, à pH = 6,5 et à 24°. Temps d'équilibration : 16 heures.

Ordonnées : S = mgr d'azote protéique par cm³ de solution.

Abscisses : C = p. 100, en volume, de mélange équimoléculaire de phosphates mono- et dipotassique, 3,5 M.

B : Courbe dérivée de la courbe A. ΔS = γ d'azote protéique précipités par cm³ dans l'intervalle ΔC des concentrations salines (ΔC = 1,2 %, en volume, de la solution saline stock).

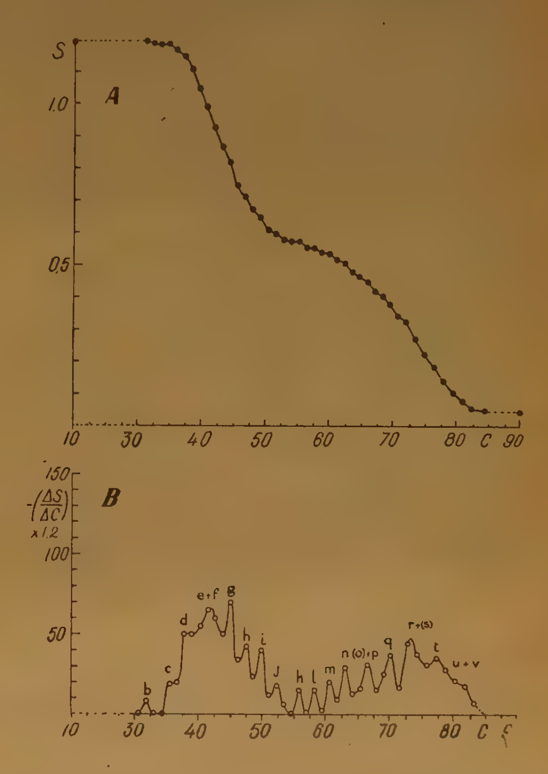


Figure 2. — A : Variation de la solubilité *(redissolution de précipité)* des constituants protéiques de ce même sérum de bœuf en fonction de la concentration en mélange équimoléculaire de phosphates mono- et dipotassique, à pH = 6,5 et à 24°. Temps d'équilibration : 16 heures.

Ordonnées : S = mgr d'azote protéique par cm³ de solution.

Abscisses : C = p. 100, en volume, de mélange équimoléculaire de phosphates mono-et dipotassique, 3,5 M.

B : Courbe dérivée de la courbe A. ΔS = γ d'azote protéique précipités par cm³ dans l'intervalle ΔC des concentrations salines (ΔC = 1,2 %, en volume, de la solution saline stock).

Les constituants reproductiblement individualisés dans un même sérum, le sont également dans des sérums provenant de sujets différents. Ce fait est mis en évidence par la figure 3 dans laquelle ont été ras-

semblées les courbes de relargage d'un sérum humain normal (A), d'un plasma de nouveau-né (B), d'un plasma américain desséché (C) et d'un sérum de malade atteint d'une pneumonie (D). Dans ces quatre cas, très différents, les mêmes constituants sont, dans

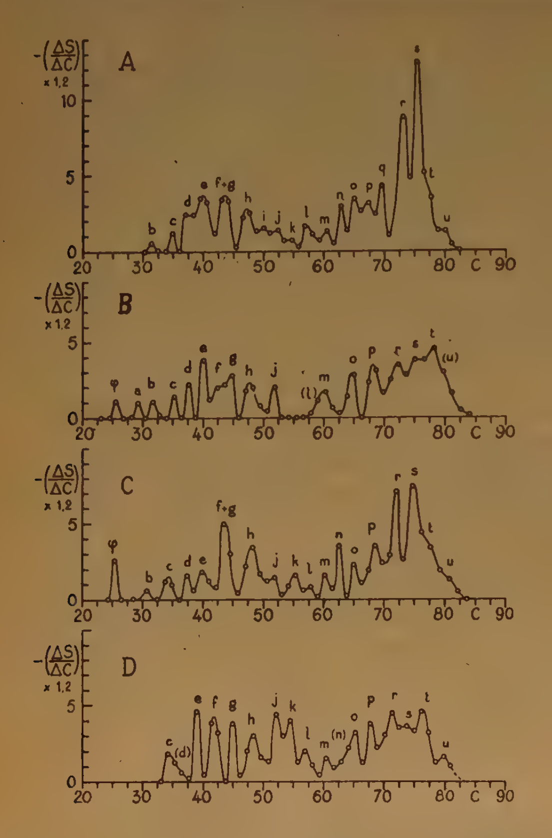


Figure 3. — Variation de la solubilité (courbe dérivée) des constituants protéiques d'un sérum humain normal (A), d'un plasma de nouveau-né (B), d'un plasma américain desséché (C), et d'un sérum de sujet atteint d'une pneumonie (D), en fonction de la concentration en mélange équimoléculaire de phosphates mono- et dipotassique, à pH = 6,5 et à 24°. Temps d'équilibration : 16 heures.

leur ensemble, individualisés à l'exception de certains de ceux-ci *(a, i, k, q)* éventuellement présents en faible quantité ou absents, et du fibrinogène (φ) que le plasma est seul à contenir. Rappelons qu'il en est de même lorsque l'on compare les diagrammes d'électrophorèse de divers sérums et plasma. Chacun de ces diagrammes ne traduit, en général, la présence que de 6 à 8 constituants sur la dizaine de ceux-ci actuellement identifiés dans le sérum, d'après leur mobilité électrophorétique (Tiselius).

Le nombre total des constituants protéiques du plasma, pouvant être individualisés par la méthode de routine est de 23. Ils ont été désignés, à l'exception du fibrinogène (φ), par des lettres de l'alphabet (de *a* à *v*) et leur caractéristique repose sur la valeur de la concentration saline, correspondant à leur maximum de précipitation. Dans les conditions expérimentales, rigoureusement standardisées, adoptées, ces correspondances s'établissent selon les données rassemblées dans le tableau I.

Tableau I

Marges de concentrations salines, exprimées en %, en volume, de la solution saline stock (mélange équimoléculaire de PO_4K_2H + PO_4KH_2 3,5 M),dans lesquelles s'effectue la précipitation maximum des divers constituants protéiques du sérum individualisés par la méthode de routine, à pH = 6,5 et à 24° C.

Nomenclature des constituants	Maximum de précipitation	Nomenclature des constituants	Maximum de précipitation
φ	25 — 26	l	57 — 58
a	29 — 30	m	59 — 60
b	31 — 32	n	62 — 63
c	34 — 35	o	64 — 66
d	37 — 38	p	67 — 68
e	39 — 41	q	69 — 71
f	42 — 43	r	72 — 73
g	44 — 46	s	74 — 76
h	47 — 48	t	77 — 78
i	49 — 51	u	79 — 81
j	52 — 53	v	82 — 83
k	54 — 56		

Nous considérons actuellement que les constituants désignés par les lettres *a* à *o* appartiennent au groupe des globulines et que les autres *(p* à *v)* correspondent à celui des albumines ([17], [19]).

B. — Individualité des constituants protéiques du sérum objectivés par les accidents de leur courbe de relargage.

Nous nous bornerons à exposer ici les résultats de l'étude comparée des courbes de relargage et des diagrammes d'électrophorèse (*), d'une part, de sérums pathologiques renfermant un constituant prédominant et de ce constituant isolé ; d'autre part, de produits de fractionnement d'un sérum de cheval et du mélange de ces fractions à un autre sérum de cheval.

(*) Les diagrammes d'électrophorèse illustrant cet exposé ont été établis par l'un de nous (J. R.) à l'aide d'un appareil de Tiselius-Svensson équipant le centre d'Electrophorèse de l'Institut municipal de Biologie de Marseille.

1. — *Etude de trois cas de macroglobulinémie.*

Le sérum de sujets présentant le syndrome de macroglobulinémie décrit par Waldenström et Pedersen ([20]) renferme une proportion très importante d'une euglobuline de poids moléculaire voisin de 1.000.000. Par dilution du sérum au dixième avec de l'eau distillée, cette macroglobuline précipite quantitativement. Reprise par une solution renfermant 9 gr °/₀₀ de ClNa, elle se redissout immédiatement. En répétant deux fois cette opération l'on obtient une solution de macroglobuline pure.

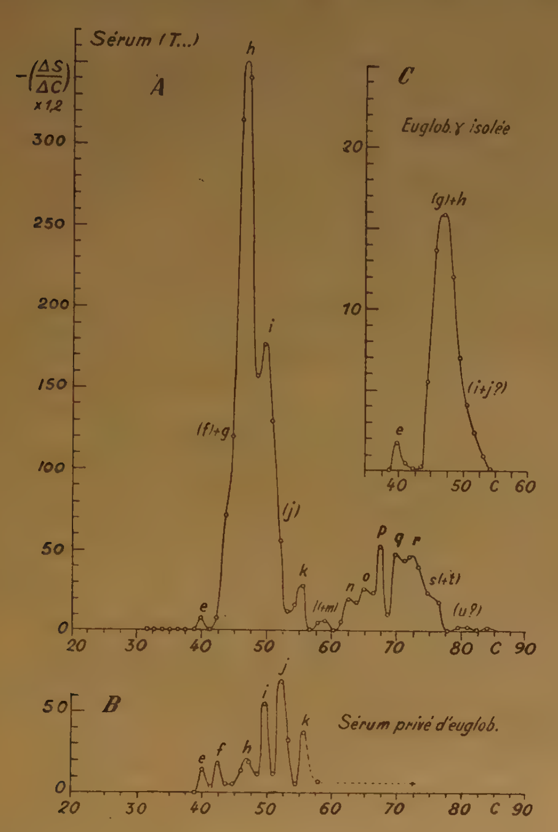


Figure 4. — Variation de la solubilité (courbe dérivée) des constituants protéiques d'un sérum à macroglobuline (A) de ce sérum privé de la macroglobuline (B) et de la macroglobuline isolée (C), en fonction de la concentration en mélange équimoléculaire de phosphates mono- et dipotassique, à pH = 6,5 et à 24°. Temps d'équilibration : 16 heures.

Les figures 4 (A), 5 (A et D) reproduisent les courbes de relargage des constituants protéiques de trois de ces sérums (correspondant à trois cas distincts de macroglobulinémie) (*), établies dans des conditions expérimentales identiques à celles ayant permis d'obtenir les graphiques précédents (fig. 1, 2 et 3) et, de ce fait, directement comparables à ces derniers.

Les diagrammes d'électrophorèse de ces sérums présentent entre eux une très grande analogie ; aussi n'avons-nous reproduit sur la figure 6 (A) que l'un d'eux correspondant à la courbe de relargage représentée sur la figure 4 (A). Ils mettent en évidence, dans les trois cas, la présence en quantité prédominante (50 à 70 % des protéines totales) d'une γ-globuline apparemment homogène.

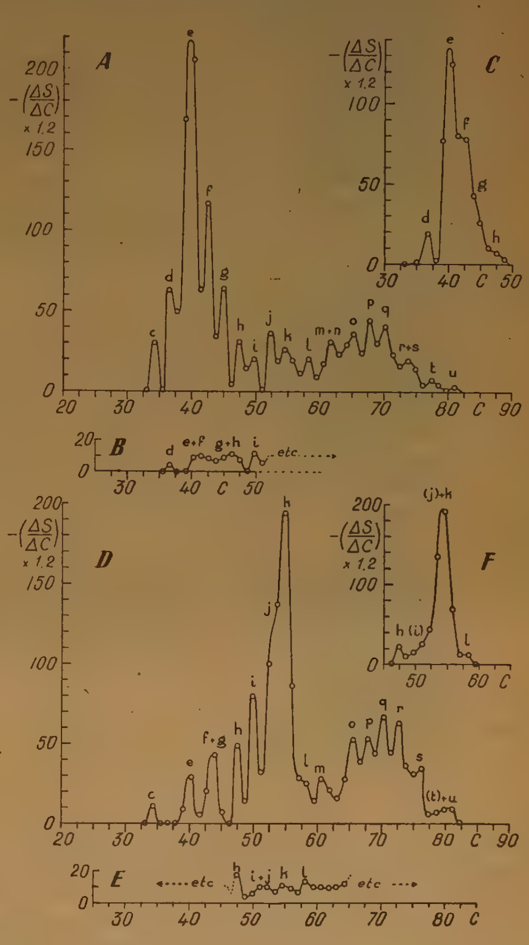


Figure 5. — Variation de la solubilité (courbe dérivée) des constituants protéiques de deux sérums à macroglobuline (A et D), de ces sérums privés de macroglobuline (B et E) et des macroglobulines respectivement isolées de ces sérums (C et F), en fonction de la concentration en mélange équimoléculaire de phosphates mono- et dipotassique, à pH = 6,5 et à 24°. Temps d'équilibration : 16 heures.

(*) L'un de nous (Y. D.) remercie très vivement les Professeurs T. Svedberg et A. Tiselius de l'avoir accueilli dans leurs laboratoires où il a pu étudier deux de ces sérums en collaboration avec le Professeur J. Waldenström et le Laborator K. O. Pedersen. Il remercie également le Professeur J. Olmer (Clinique Médicale de la Faculté de Médecine de Marseille) qui lui a fourni le troisième sérum (fig. 4 et 6).

La comparaison des figures 3 (A), 4 (A), 5 (A et D) et 6 (A) démontre que la présence de cette même γ-globuline dans les trois sérums se manifeste respectivement, sur les courbes de relargage de ces derniers, par une forte augmentation des constituants *h* (fig. 4 (A), *e* (fig. 5 (A) et *K* (fig. 5 (D).

L'isolement à l'état pur de ces protéines ne modifie ni leur comportement électrophorétique (fig. 6 (B), ni leurs caractères individuels de solubilité (fig. 4 (C) et fig. 5 (C et F). Il ressort, en effet, de l'examen de leurs courbes de relargage qu'elles renferment chacune un constituant prédominant que l'on est en droit d'identifier respectivement au constituant *h*, *e* ou *k* du sérum correspondant car, dans tous les cas, ce dernier n'en renferme plus que des traces après élimination de la macroglobuline (fig. 4 (B), 5 (B), 5 (E) et 6 (C). On observera, en outre, le fait suivant : dans chaque cas, les constituants homologues indi-

A

Sérum à γ-macroglobuline

B

γ-globuline isolée

C

Sérum restant

Figure 6. — Diagramme d'électrophorèse des protéines sériques totales (A), de la macroglobuline isolée (B) et des protéines sériques restantes (C), dont les courbes de relargage ont été reproduites sur la figure 4.

Appareil de Tiselius-Svensson ; tampon phosphates mono-potassique et disodique, pH = 7,8 ; μ = 0,2 ; t = + 2° ; gradient de potentiel = 6,75 volt/cm ; temps d'expérience : 14.400 sec.

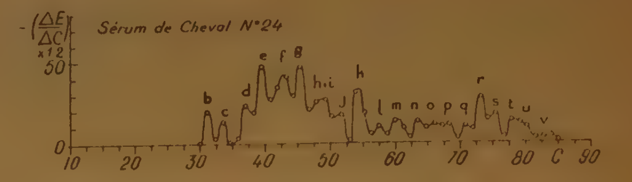


Figure 7. — Variation de la solubilité (courbe dérivée) des constituants protéiques d'un sérum de cheval n° 24, en fonction de la concentration en mélange équimoléculaire de phosphates mono- et dipotassique, à pH = 6,5 et à 24°. Temps d'équilibration : 16 heures.

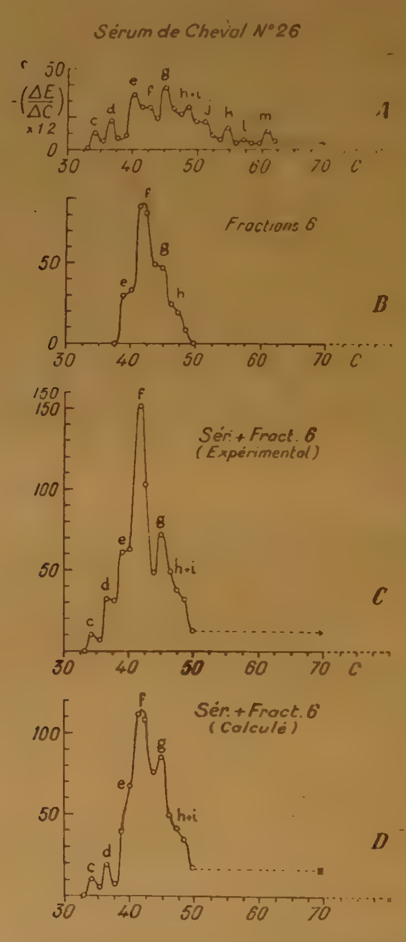


Figure 8. — Variation de la solubilité (courbe dérivée) des constituants protéiques du sérum de cheval n° 26 (A), de la fraction 6 isolée du sérum de cheval n° 24 (B) et du mélange expérimental du sérum n° 26 et de la fraction 6 (C), en fonction de la concentration en mélange équimoléculaire de phosphates mono- et dipotassique, à pH = 6,5 et à 24°. Temps d'équilibration : 16 heures.

Le graphique D correspond à la somme des courbes A et B

vidualisés à la fois dans la macroglobuline isolée et dans le sérum total correspondant, sont caractérisés par une situation identique de leur maximum de précipitation sur l'échelle des concentrations salines.

Les γ-macroglobulines, de comportement pratiquement identique à l'électrophorèse et à l'ultracentrifugation, peuvent donc correspondre à divers types, de solubilité nettement différente, dont la méthode des courbes de relargage permet l'individualisation et la caractérisation.

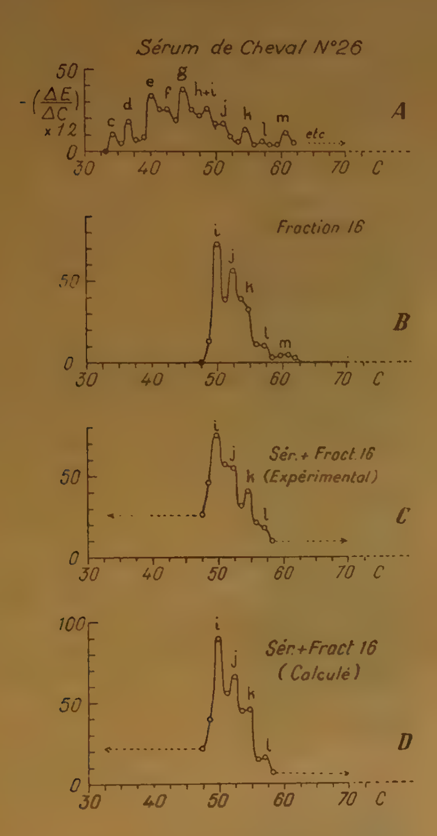


Figure 9. — Variation de la solubilité (courbe dérivée) des constituants protéiques du sérum de cheval n° 26 (A), de la fraction 16 isolée du sérum de cheval n° 24 (B) et du mélange expérimental du sérum n° 26 et de la fraction 16 (C), en fonction de la concentration en mélange équimoléculaire de phosphates mono- et dipotassique, à pH = 6,5 et à 24°. Temps d'équilibration : 16 heures.

Le graphique D correspond à la somme des courbes A et B.

2. — *Addition à un sérum de cheval de fractions protéiques isolées d'un autre sérum de même origine animale.*

Après l'établissement de la courbe de relargage des protéines du sérum de cheval n° 24 (fig. 7), nous nous sommes proposés d'en isoler des produits respectivement riches en constituants *f*, *i* et *j* (*), et *m*. Par précipitation fractionnée, nous avons recueilli les produits bruts s'insolubilisant dans les marges de concentrations salines suivantes : 40-43, 49-52 et 56-62 % en volume de la solution stock de phosphates mono- et dipotassique 3,5 M. Ces fractions ont été désignées par 6, 16 et 20.

Leurs courbes de relargage mettent en évidence la présence en quantité prédominante des constituants *f* dans le premier (fig. 8 B), *i* et *j* dans le second (fig. 9 B) et *m* dans le troisième (fig. 10 B). Soumises à l'électrophorèse ces fractions se sont révélées contenir respectivement 83 % de γ-globuline (fig. 11 B) 44 % de β_3– et 46 % d'α_2-globuline, et 80 % d'α_2-globuline (fig. 12 B).

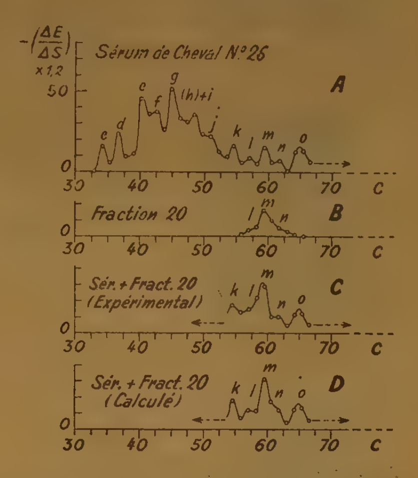


Figure 10. — Variation de la solubilité (courbe dérivée) des constituants protéiques du sérum de cheval n° 26 (A), de la fraction 20 isolée du sérum de cheval n° 24 (B) et du mélange expérimental du sérum n° 26 et de la fraction 20 (C), en fonction de la concentration en mélange équimoléculaire de phosphates mono- et dipotassique, à pH = 6,5 et à 24°. Temps d'équilibration : 16 heures.

Le graphique D correspond à la somme des courbes A et B.

Nous avons alors constitué des mélanges renfermant chacun des quantités connues de protéines sériques totales de cheval n° 26 et de l'une ou l'autre des trois fractions protéiques précédentes. Les diagrammes d'électrophorèse du sérum n° 26, des fractions 6 et 20, et des mélanges 26 + 6 et 26 + 20 sont représentés à titre d'exemple sur les figures 11 et 12. Les figures 8, 9 et 10 reproduisent chacune les courbes de relargage des protéines du sérum n° 26 (A),

(*) Le « constituant » *i* étant mal individualisé par la courbe de relargage des protéines sériques totales, il nous a paru intéressant de tenter de le concentrer dans un produit de fractionnement et, par là, de démontrer sa présence dans le mélange protéique initial.

de l'une des fractions 6, 16 ou 20 (B) et du mélange correspondant (C). Elles comportent en outre un graphique (D) résultant de l'addition des courbes A et B dans chaque cas.

L'examen de l'ensemble de ces figures conduit aux constatations des divers ordres suivants :

1. — Une simple précipitation fractionnée, effectuée aux deux concentrations salines entre lesquelles

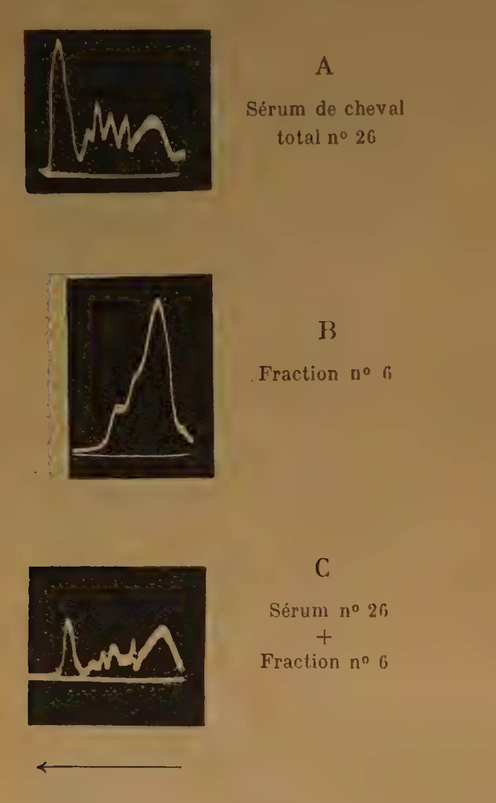


Figure 11. — Diagramme d'électrophorèse du sérum de cheval n° 26 (A), de la fraction 6 isolée du sérum n° 24 (B) et du mélange expérimental du sérum n° 26 et de la fraction 6 (C).

Appareil de Tiselius-Svensson ; tampon phosphates monopotassique et disodique, pH = 7,8 ; μ = 0,2 ; t = + 2° ; gradient de potentiel = 6,75 volt/cm ; temps d'expérience : 14.400 sec.

la courbe de relargage des protéines sériques totales indique l'insolubilisation d'un constituant, permet de concentrer ce dernier dans le produit du fractionnement.

2. — A chaque constituant de solubilité particulière présent en quantité prédominante dans les produits isolés par précipitation fractionnée correspond un constituant électrophorétique déterminé.

3. — La fraction brute ainsi obtenue renferme, comme l'on devait s'y attendre, des quantités variables de protéines de solubilité voisine de celle du constituant que l'on se proposait d'isoler.

4. — Les divers constituants d'une telle fraction peuvent être identifiés en termes de notre nomenclature, par la position de leur maximum de précipitation respectif sur l'échelle des concentrations salines (voir tableau I). En effet, leur addition à un sérum total augmente la proportion des constituants homonymes de ce dernier, aussi bien dans le cas de leur individualisation par notre méthode que dans celui de leur analyse électrophorétique. Ce fait est clairement mis en évidence par la très grande analogie des courbes de relargage des mélanges expérimentaux et des graphiques correspondant à la somme des courbes de relargage des produits entrant dans la composition de chacun de ces mélanges.

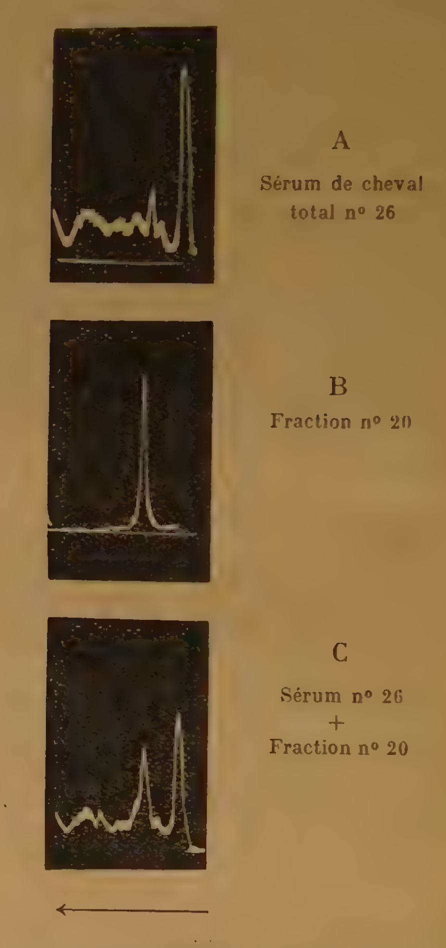


Figure 12. — Diagramme d'électrophorèse du sérum de cheval n° 26 (A), de la fraction 20 isolée du sérum n° 24 (B) et du mélange expérimental du sérum n° 26 et de la fraction 20 (C).

Appareil de Tiselius-Svensson ; tampon phosphates monopotassique et disodique, pH = 7,8, μ = 0,2 ; t = + 2° ; gradient de potentiel = 6,75 volt/cm ; temps d'expérience : 14.400 sec.

De telles observations rapprochées des précédentes (§ I) plaident en faveur de l'efficacité de la méthode des courbes de relargage pour individualiser et caractériser les constituants protéiques du sérum total et ceux des produits de fractionnement de ce dernier.

Il importait de préciser cette notion car, dans des milieux de force ionique faible, les interactions s'exerçant entre les constituants d'un mélange protéique sont susceptibles d'en modifier les caractères de solubilité ([11], [18]). Tel n'est apparemment pas le cas des constituants protéiques du sérum dans des solutions salines concentrées.

III. — CONCLUSIONS

1. — Etablies dans des conditions standardisées dites « de routine », les courbes de relargage des protéines sériques sont d'une précision suffisante pour justifier leur représentation sous forme de courbes dérivées.

2. — Ces courbes dérivées objectivent par des clochers les maxima de précipitation des constituants protéiques de solubilité différente. Elles permettent d'individualiser reproductiblement de 20 à 23 de ces constituants (ou groupes de constituants) et de les caractériser par la position de leur maximum de précipitation sur l'échelle des concentrations salines.

3. — Une simple précipitation fractionnée effectuée aux deux concentrations salines entre lesquelles la courbe de relargage des protéines sériques totales indique l'insolubilisation d'un constituant permet de concentrer ce dernier dans le produit du fractionnement.

4. — A chaque constituant de solubilité particulière présent en quantité prédominante dans les produits isolés par précipitation fractionnée correspond un constituant électrophorétique déterminé.

5. — L'isolement de constituants protéiques du sérum ne modifie pas leurs caractères individuels de solubilité (marge de concentrations salines dans laquelle s'effectue leur précipitation maximum). Aussi les courbes de relargage permettent-elles d'identifier les constituants des produits de fractionnement du sérum et, par là, de contrôler les progrès de leur purification.

(Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Marseille.)

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Roche, Y Derrien et M. Moutte. — *Bull. Soc. Chim. biol.*, **23**, 1941, p. 114.

(2) J. Roche, Y. Derrien et H. Vieil. — *Bull. Soc. Chim. biol.*, **24**, 1942, p. 1016.

(3) J. Roche et Y. Derrien. — *Exp. Ann. Biochim. méd.*, **5**, 1944, p. 33.

(4) Y. Derrien, R. Michel et J. Roche. — *Biochim. et Biophys. Acta*, **2**, 1948, p. 454.

(5) S. Bouchilloux, Y. Derrien, J. Roche et M. Roger. — *Bull. Soc. Chim. biol.*, **30**, 1948, p. 417.

(6) Y Derrien, J. Liardet et J. Roche. — *C. R. Soc. biol.*, **144**, 1950, p. 210.

(7) Y. Derrien. — *Bull. Soc. Chim. biol.*, **26**, 1944, p. 1091.

(8) Y. Derrien. — *C. R. Soc. Biol.*, **139**, 1945, p. 909.

(9) Y. Derrien. — Individualisation, isolement et identification des constituants protéiques solubles des humeurs et des tissus par la méthode des « courbes de relargage ». *Thèse Doct. Sc. phys.*, Marseille, 1946, 168 p. (manuscrit).

(10) Y. Derrien. — *Svensk. Kem. Tidskr.*, **59**, 1947, p. 139.

(11) E. J. Cohn and J. T. Edsall. — « *Proteins, Amino acids and Peptides* », Reinhold Pub. Corp., New-York, 1943.

(12) E. J. Cohn. — *Physiol. Rev.*, **5**, 1925, p. 349.

(13) J. Roche et Y. Derrien. — *Bull. Soc. Chim. biol.*, **28**, 1946, p. 838.

(14) Y. Derrien, J. Roche et G. Laurent. — *C. R. Acad. Sc.*, **231**, 1950, p. 926.

(15) Y. Derrien. — *Biochim. et Biophys.* Acta, sous presse.

(16) A. M. Butler and H. Montgomery. — *Journ. of biol. Chem.*, **99**, 1933, p. 173.

(17) Y. Derrien et N. Harboe. — *C. R. Soc. Biol.*, **144**, 1950, p. 1654.

(18) A. Gronwall. — *C. R. Lab. Carlsbourg*, **24**, 1942, p. 185.

(19) Y. Derrien. — *C. R. Soc. Biol.*

(20) J. Waldenström. — *Acta. Med. Scand.*, **117**, 1944, p. 216. K. O. Pedersen and J. Waldenström. — *Journ. of the Franklin Inst.*, **248**, 1949, p. 570.

TABLE DES MATIÈRES

TOME 48. — 1951

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimerie JACQUES ET DEMONTROND, Besançon, France. — 1-1952.
Dépôt légal : 1er trimestre 1952. — N° 5284.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris-Ve

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec / sans (1) abonnement au Journal de Chimie Physique.

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A .... *le* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....

(1) Rayer la mention inutile.